

THÈSE

présentée à la
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir
Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Merle Robert ATWOOD

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude des perturbations du spectre de vibration - rotation de quelques molécules diatomiques polaires sous l'action des gaz étrangers comprimés.

Soutenue le 20 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. G. AMAT.....
R. COULON.....
B. VODAR.....

} Examineurs

PARIS 1968

THESES
présentées
à la FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de PARIS
pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences Physiques
par
Merle Robert ATWOOD

Première Thèse

CONTRIBUTION à l'ETUDE des PERTURBATIONS du SPECTRE de
VIBRATION-ROTATION de QUELQUES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRES
sous l'ACTION des GAZ ETRANGERS COMPRIMES

Deuxième Thèse (Proposition donnée par la Faculté)
Sur QUELQUES ASPECTS du TRANSFERT d'ENERGIE
dans les COLLISIONS MOLECULAIRES en PHASE GAZEUSE

Soutenue le 20 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen

Mr. R. LUCAS - Directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles	Président
Mr. G. AMAT - Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS	
Mr. R. COULON - Professeur à la Faculté des Sciences de MARSEILLE	Examineurs
Mr. B. VODAR - Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions du C.N.R.S.	



UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

JANVIER 1967

Le Doyen M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du Globe
WYART	T Minéralogie et cristallographie	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres
AUGER	T Physique quantique et relativité		
MONNIER	T Physiologie générale		
PIVETEAU	T Paléontologie	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
ROCARD	T Physique E.N.S.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	CUVILLIER	T Micropaléontologie
LAFFITTE	T Chimie générale		
N	T Géométrie supérieure	TRILLAT	Microscopie et diffraction électronique
COULOMB	T Physique du Globe	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
		VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T Chimie minérale	DESTOUCHES	T Théorie physique
BOCQUET	T Zoologie	AMIEL	T Chimie générale
KASTLER	T Physique E.N.S.		
EPHRUSSI	T Génétique	J.P. MATHIEU	T Physique optique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	COUTEAUX	T Cytologie
LUCAS R.	Recherches physiques	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
THOMAS A.	T Biologie	FELDMANN	T Biologie végétale marine
MORAND	T Physique enseignement	JOST	T Physiologie comparée
SOLEILLET	T Physique CPEM	FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
DRACH	T Biologie maritime	CHOUARD	T Physiologie végétale
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)

GALLIEN	T Embryologie	BRELOT	T Analyse supérieure
EICHHORN	T Botanique	NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée	YVON	T Théories physiques
DUGUE	T Statistique mathématique	COTTE	T Physique électricité
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
KIRRMANN	T Théories chimiques	OLMER	T Energétique générale
CHADEFAUD	T Botanique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	BARCHEWITZ	T Chimie physique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BROSSEL	T Physique atomique
DEVILLIERS	T Anatomie comparée	BUSER	T Physiologie comparée
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CAMUS	T Physiologie végétale
		CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
		POSSOMPES	T Zoologie
FRANÇON	T Physique SPCN	PULLMANN	T Chimie quantique
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
GODEMENT	T Mathématiques MGP	VILLE	T Econométrie
PISOT	T Technique mathématiques de la physique		
ROCH	T Géologie	FREYMAN	T Recherches physiques
SCHATZMANN	T Astrophysique	ROLLET	T Chimie minérale
TERMIER	T Géologie générale	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CHEVALLEY	T Géométrie algébriques et théorie des groupes
LENNUIER	T Physique M.G.P.	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides
ROUTHIER	T Géologie appliquée	LUCAS G.	T Géologie
Mme TONNELAT	T Physique théorique	ALLARD	T Chimie physique
DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
SOUCHAY	T Chimie générale	BRICARD	T Météorologie
AIGRAIN	T Electrotechnique	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
BRUSSET	T Chimie systématique		
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
Mme CHAIX	T Chimie biologique	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM		

PANNETIER	T Chimie générale I	MONOD	T Chimie du métabolisme
BRUN	T Mécanique des fluides I	DE POSSEL	T Analyse numérique
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	CHARLOT	T Chimie analytique
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	CHATELET	T Chimie CPEM
BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	MATTLER	T Physique SPCN
BOUISSIERES	T Radiochimie	AUBOUIN	T Géologie
Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité
FRANC	Biologie animale CPEM	BOUGIS	Biologie végétale marine - Villefranche s/mer
SCHNELL	T Botanique tropicale		
STOLKOWSKI	T Physiologie générale	RIGAUDY	T Chimie SPCN
ACHER	T Chimie biologique	COLLONGUES	T Chimie appliquée
BAUDOUIN	T Biologie animale CPEM	DUBERT	Biochimie
BEAUMONT	Biologie animale SPCN	NOZIERES	T Physique fondamentale
BLAMONT	Géophysique ionosphère	CADIOT	Chimie organique
BOUREAU	T Botanique	IVANOFF	T Océanographie physique
CURIE D.	Physique MGP	FRANCOIS	Zoologie
DURAND DELGA	T Géologie	TALBOT	Génie chimique
HELLER	T Physiologie végétale	Mme NOUGAREDE	Botanique
TORTRAT	T Calcul des probabilités	BRUHAT	T Mathématiques MPC
CAILLEUX	T Géologie SPCN	FOURNET	Electricité générale
MAGNAN	T Physique électricité	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	FURON	T Géologie SPCN
Mme CHOQUET	T Mécanique analytique à	Mme GANS	T Génétique
BRUHAT	mécanique céleste	GENEVES	Biologie végétale CPEM
		HUPE	T Pétrographie
Mlle VEIL	T Physiologie générale	HOLLANDE	T Biologie générale
LWOFF	T Microbiologie	LIONS	T Analyse numérique
SIESTRUNCK	T Mécan.Phys. et expérimentale	MAITTE	T Chimie organique
CABANNES	T Mécanique théorique	NICOLAS	Géologie appliquée
CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique	PANIGEL	Biologie générale
		RAVIER	T Pétrographie
COMOLET	T Mécanique des fluides	MOREL F	T Physiologie comparée
DELLOUE	T Physique de l'exosphère	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
HOUILLON	T Biologie animale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.

OLIVIER	T Anthropologie	SILBER	T Chimie CPEM
SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)	UEBERSFELD	T Electronique
THIRY	T Mécanique céleste	HERVE	T Mathématiques
ABELES	T Physique SPCN	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
AMAT	T Thermodynamique		
BALKANSKI	Physique M.P.C.1	TAVERNIER	Physique PC
LE CORRE	T Electricité	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
NATAF	T Physique nucléaire et radio-activité	PASCAUD Mme PETIT	Physiologie Biologie animale CPEM
ECHALIER	Biologie animale CPEM	CAGNAC	Electricité
BARRAUD	T Physique CPEM	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
DARS	Géologie structurale et appliquée	KRASNER	T Mathématiques
CAMEFORT	Botanique (agrégation)	BENZECRI	T Statistiques
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle	VINH MAU	Physique M.G.P.
SIGWALT	Chimie SPCN	DUQUESNES	Physique CPEM
BLAQUIERE	Automatique	SCHUTZENBERGER	T Programmation
BARUCH	Physique propédeutique	TREMILLON	Chimie MPC
ARNOUS	T Physique théorique	FAYARD	Chimie MPC
SLONINSKI	Génétique	BUVET	Chimie CPEM
MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique	AUTHIER	Minéralogie et cristallographie
GAUDEMAR	Chimie propédeutique		
BROUSSE	T Mécanique théorique	BONNEFILLE	Electrotechnique
ROSCH	T Astronomie	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
GUY	T Physique expérimentale	BERGER	T Géométrie supérieure
		Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
LAZARD	T Mathématiques MPC	DEDONDER	T Biologie cellulaire
MOREL P.	Physique MPC	DUFOUR	T Electronique I.U.T.
ARSAC	Programmation	SCHAAL	Chimie CPEM
LEFEBVRE	T Chimie MPC	BAUCHOT	Anatomie comparée
BOK	Physique fondamentale	LANCE	BV CPEM
CHAPEVILLE	Biochimie	GIRAUD	Botanique E.N.S.
BENOIT	Physique CPEM	HULIN	Physique P C
RIO	Chimie CPEM	VIGIER	Génétique
JAUZEIN	Géologie ENS	GUERN	Biologie végétale
PREVOST G.	Biologie cellulaire	SLODZIAN	Physique CPEM
FAVARD P.	Biologie animale CPEM	LACOMBE	Logique mathématique

Mme CHARNIAUX- COTTON	Evolution des êtres organisés	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
Mlle FICINI	Chimie CPEM	ARVIEU	Physique CPEM
LEQUEUX	Astronomie	TAXI	B.A. CPEM
COHEN TANNOUDJI	Physique atomique	COLLENOT	B.A. CPEM
		BASSELIER	Chimie propédeutique
		BADOUAL	Electronique I.U.T.

LE SECRETAIRE GENERAL,

R. POUILLAIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549932_0040

A mes parents

A Monsieur le Professeur R. COULON

Hommage respectueux

A Monsieur B. VODAR, Directeur de Recherches du C.N.R.S.

Profonde gratitude

TABLE des MATIERES

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE</u>	11
A. Définition des termes	11
1) Molécule active, molécule perturbatrice et densité du gaz	11
2) Intensité initiale, coefficient binaire et coefficient binaire réduit	12
B. Appareillage	13
C. Erreurs de mesure	14
D. Conditions expérimentales	15
E. Résultats expérimentaux	17
1) Intensité initiale, coefficient binaire et coefficient binaire réduit de la bande totale	17
2) Coefficient binaire et coefficient binaire réduit des raies de vibration-rotation prises individuellement	26
3) Profil et intensité de la bande induite centrale	44
 <u>CHAPITRE II : ESSAI THEORIQUE</u>	60
A. Rappel de quelques essais théoriques antérieurs	60
1) Interactions entre molécules simples	60
a) Non coïncidence du centre de masse et du centre de charge de la molécule active	60
b) Complexes moléculaires.	61
2) Effet de la pression sur l'intensité de la bande du fondamental	63
a) Bande totale	64
b) Bande induite centrale	66
B. Coefficient binaire aux densités perturbatrices peu élevées	67
1) Formulation générale	69
a) Moment dipolaire et potentiel d'interaction du couple, molécule active + molécule perturbatrice sphérique	69
b) Propriétés des complexes moléculaires	78
i) Densité des complexes	78
ii) Distance de liaison moyenne entre les deux partenaires du complexe	81
c) Expression générale pour le coefficient binaire	87

2) Calculs numériques	94
a) Valeur asymptotique du coefficient binaire réduit	94
b) Détermination des coefficients binaires réduits avec des fonctions propres de rotation de la molécule active perturbée	100
i) Contribution du terme $\lambda_1(R) \cos \theta$	101
ii) Contribution du terme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$	104
c) Calcul de la contribution de deux transitions ($00 \rightarrow 00$ et $11 \rightarrow 11$) au coefficient binaire de la bande induite centrale	110

<u>CONCLUSION</u>	113
-------------------	-----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	
----------------------	--

Ce travail a été fait au Laboratoire des Hautes Pressions du Centre National de la Recherche Scientifique, grâce à l'apport financier de cet organisme.

Je prie Monsieur VODAR, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions, de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour son aide et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée et qui m'a été très précieuse.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur COULON, Professeur de la Faculté des Sciences de MARSEILLE, qui a bien voulu m'accorder son parrainage et auprès de qui j'ai toujours trouvé une sympathie d'un grand réconfort.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur LUCAS, Directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, en acceptant la Présidence du Jury de ma Thèse. Je le prie de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur VU, Maître de Recherches du C.N.R.S., qui m'a guidé avec perspicacité dans mes tentatives de débutant et qui n'a cessé de me prodiguer son aide et ses conseils au cours de mon travail.

Qu'il me soit permis aussi de dire combien je sais gré à mes amis et collègues, Messieurs OKSENGORN, SCHULLER, GRANIER, KHATIBI, MARTEAU et JEAN-LOUIS, ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire des Hautes Pressions, pour leur aide efficace et les entretiens fructueux que nous avons eus ensemble.

Je remercie également Monsieur GALATRY, Professeur de la Faculté des Sciences de BESANCON, et Monsieur ROBERT, Assistant de cette même faculté, pour leur aide et leurs conseils dans l'interprétation théorique des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

Mes remerciements vont enfin à Madame GUESNET et à Mademoiselle BEAUFILS qui ont dactylographié ce mémoire avec beaucoup de compétence et de dévouement.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PERTURBATIONS
DU SPECTRE DE VIBRATION-ROTATION DE
QUELQUES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRES
SOUS L'ACTION DES GAZ ETRANGERS COMPRIMES

Principales notations utilisées :

- Chapitre I -

v : nombre quantique de vibration

J : nombre quantique de rotation

M : nombre quantique magnétique

v, J, M : nombres quantiques du niveau de base d'une transition de vibration-rotation

v', J', M' : nombres quantiques du niveau excité d'une transition de vibration-rotation

m : numéro d'ordre des raies de vibration-rotation
($m = -J$ pour la branche P et $m = J + 1$ pour la
branche R)

ν : nombre d'ondes

ν_0 : nombre d'ondes du centre d'une bande de vibration-rotation.

(nombre d'ondes de la transition: $v=0, J=0 \rightarrow v'=1, J'=0$)

i : intensité lumineuse

$\alpha(\nu)$: coefficient d'absorption

- d_a, d_p : densité du gaz (exprimée en Amagats)
 a : indice se rapportant aux molécules actives
 p : indice se rapportant aux molécules perturbatrices
 I : intensité intégrée d'absorption
 Γ_0 : intensité intégrée initiale d'une bande de vibration-rotation (voir définition, paragraphe I.A.1)
 Γ_1 : coefficient binaire d'absorption intégrée d'une bande de vibration-rotation (voir définition, paragraphe I.A.1).
 ϵ : coefficient binaire réduit d'absorption intégrée d'une bande de vibration-rotation (voir définition, paragraphe I.A.1)
 $\Gamma_0^{v-v'}(m)$: intensité intégrée initiale d'une raie de vibration-rotation
 $\Gamma_1^{v-v'}(m)$: coefficient binaire d'absorption intégrée d'une raie de vibration-rotation
 $\epsilon^{v-v'}(m)$: coefficient binaire réduit d'absorption intégrée d'une raie de vibration-rotation

- Chapitre II -

- c : vitesse de la lumière
 h : constante de PLANCK
 k : constante de BOLTZMANN
 T : température absolue
 β : $(k T)^{-1}$
 N : nombre d'AVOGADRO
 V : volume molaire
 σ, ϵ : constantes du potentiel de LENNARD-JONES
 a, D : constantes du potentiel de MORSE
 r : distance internucléaire de la molécule active
 r_e : valeur de r à la position d'équilibre des noyaux
 R : distance intermoléculaire d'un couple de choc
 θ : angle entre l'axe internucléaire de la molécule active, r , et l'axe intermoléculaire du couple de choc, R

μ : moment dipolaire
 $\left(\frac{d^n \mu}{dr^n}\right)_{r_e}$: n-ième dérivée du moment dipolaire par rapport à r et évaluée à $r = r_e$

Q : moment quadrupolaire
 $\left(\frac{d^n Q}{dr^n}\right)_{r_e}$: n-ième dérivée du moment quadrupolaire par rapport à r et évaluée à $r = r_e$

α : polarisabilité

γ : anisotropie de la polarisabilité

d : distance entre le centre de gravité des masses et le centre de gravité des charges de la molécule active

$\mathcal{E}$: champ électrostatique dû aux moments dipolaire et quadrupolaire

$V(R, \theta)$: potentiel intermoléculaire du couple en interaction

$K(T)$: constante d'équilibre régissant la formation des complexes moléculaires

$\overline{R_v}$: distance de liaison moyenne d'un niveau de vibration du complexe moléculaire

$\overline{R_{a-p}}$: distance de liaison moyenne des deux partenaires du complexe moléculaire

$a-p$: indice se rapportant aux couples de choc et aux complexes moléculaires hétérogènes

$N_a, N_p, N_{a-p}, n_{a-p}$: densité numérique par cm^3

j : nombre quantique de rotation du niveau de rotation perturbée

$P(J), P(j, |M|)$: distribution des molécules actives en fonction des niveaux J et des sous-niveaux $|M|$

$E_J, E_{j, M}(R)$: énergie de rotation de la molécule active

$B_a, B_{a-p}(R), b_{a-p}(R)$: coefficient d'EINSTEIN de la molécule active, du couple de choc et du complexe moléculaire

$\psi_{v, J, M}(r, \theta, \phi), \psi_{v, j, M}(r, \theta, \phi, R)$: fonctions propres de vibration-rotation non-perturbée et perturbée

r, θ, ϕ : coordonnées sphériques de la molécule active
 (L'origine est le centre de masse de la molécule active)

$R_v(r)$: fonction propre de vibration
 $Y_{JM}(\theta, \phi)$, $Y_{jM}(\theta, \phi, R)$: fonctions propres de rotation non perturbée et perturbée
 $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$: cosinus directeurs
 $\lambda_1(R), \lambda_2(R)$: paramètres de perturbation dans l'hamiltonien de la molécule active
 $S_{jM}(\lambda, \theta)$: fonctions sphéroïdales

INTRODUCTION

Le présent travail est une contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet de la pression sur l'intensité intégrée des spectres d'absorption de vibration-rotation d'une molécule diatomique polaire en présence d'un gaz étranger.

Les molécules possédant un moment dipolaire permanent ont des spectres de vibration-rotation qui se composent d'un certain nombre de raies dues à la variation simultanée de la vibration et de la rotation de la molécule. Dans une molécule diatomique polaire où la distribution des charges est symétrique par rapport à l'axe internucléaire, les règles de sélection des transitions de vibration et de rotation sont respectivement $\Delta v = 1, 2, 3, \dots$ et $\Delta J = \pm 1$. Le spectre se compose donc des deux branches, P ($\Delta J = -1$) et R ($\Delta J = +1$). L'étude des fréquences et des intensités intégrées des raies de la molécule à l'état isolé permet de déterminer certaines propriétés de celle-ci. ⁽¹⁾

On sait depuis longtemps que les interactions que subit la molécule polaire, lorsqu'elle se trouve en présence d'une autre molécule, apportent des modifications dans son spectre. L'étude de ces modifications permet alors d'élucider certains aspects du problème des interactions moléculaires. ⁽²⁾

Nous nous proposons, dans ce mémoire, d'étudier les interactions moléculaires en phase gazeuse entre une molécule diatomique polaire et une molécule d'espèce différente,

au moyen des modifications des spectres de vibration-rotation de la molécule polaire. Nous nous attacherons plus particulièrement à l'étude de l'intensité intégrée des bandes de vibration-rotation en fonction de la pression et de la température.

On observe dans les spectres de vibration-rotation d'une molécule diatomique polaire en présence d'un gaz étranger, les modifications suivantes : déplacement, élargissement et variation de l'intensité intégrée de chaque raie de vibration-rotation, ainsi que l'apparition d'une bande induite centrale. Au fur et à mesure que la densité du gaz étranger augmente, le profil spectral se transforme à partir d'une bande composée de raies fines en une bande large qui est l'enveloppe commune de la branche P, de la branche R et de la bande induite centrale.

De ces modifications spectrales, on a surtout étudié jusqu'ici, d'une part, les déplacements et les élargissements des raies de vibration-rotation, ainsi que la forme de la bande induite centrale, aux densités peu élevées du gaz étranger et, d'autre part, le profil et l'intensité intégrée de la bande du fondamental, aux densités élevées du gaz étranger.

La variation sous l'effet de la pression des fréquences et des largeurs des raies de vibration-rotation a fait l'objet d'un travail détaillé. - (3 à 6)

Ces travaux ont porté principalement sur les spectres des molécules diatomiques polaires perturbées par des atomes de gaz rares à des densités peu élevées. On a observé, en particulier, une forte dépendance en fonction du nombre quantique de rotation J du déplacement et de l'élargissement de ces raies. (Nous verrons plus tard que nos résultats montrent que la variation de l'intensité intégrée de ces mêmes raies dépend aussi de J .)

RANK et al. (7) ont observé, dans les spectres de HCl et ^(de)HBr, la bande centrale induite par des gaz rares à faible densité. Ils ont montré que cette bande se compose de plusieurs raies (structures fines).

COULON (8) et VU (9) ont étudié la variation par effet de pression du profil d'une bande de vibration-rotation aux densités moyennes et élevées du gaz étranger. Ces travaux ont porté uniquement sur la bande du fondamental. Ils ont montré que l'intensité intégrée de cette bande augmente en fonction de la densité du gaz étranger. VU a étudié, en particulier, le comportement de la bande induite en fonction de la température, de la densité du gaz étranger et notamment lorsque ce dernier passe de la phase gazeuse aux phases liquide et solide.

Un nombre important d'essais théoriques a été consacré au problème des déplacements et des élargissements des raies de vibration-rotation. Citons les travaux basés sur une théorie de choc de SCHULLER et OKSENGORN (10), de BEN-REUVEN et al. (11), de GORDON (12) et de HERMAN (13), ainsi que les travaux basés sur une théorie statistique de BUCKINGHAM (14) et de MARGENAU et JACOBSON (15). Ces essais théoriques semblent rendre compte des résultats expérimentaux sur les déplacements des raies, en particulier, de la dépendance en fonction de J de ces déplacements.

Il existe un nombre plus restreint d'essais théoriques consacrés au problème de la variation de l'intensité intégrée de la bande du fondamental d'une molécule diatomique polaire.

GALATRY et VODAR (16,17) ont tenté d'expliquer l'intensité induite par la pression par un modèle d'interaction purement électrostatique. En particulier, ils ont attribué l'augmentation de l'intensité intégrée dans le fondamental d'une molécule diatomique polaire au moment dipolaire induit au cours d'un choc et ils ont calculé, dans le cadre d'une théorie statistique semi-classique, l'intensité intégrée

due à ce moment dipolaire induit.

FAHRENFORT ⁽¹⁸⁾, indépendamment, a développé une théorie analogue à celle de GALATRY et VODAR. Il a appliqué cette théorie surtout à l'interprétation de l'origine et l'intensité intégrée des bandes de vibration-rotation induites par la pression.

VU ⁽⁹⁾, utilisant le même cadre théorique, a calculé la contribution des complexes moléculaires hétérogènes (molécules de VAN DER WAALS) à l'augmentation de l'intensité intégrée du fondamental.

Récemment, ROBERT ⁽¹⁹⁾ a calculé l'intensité intégrée du fondamental d'une molécule d'hydracide dissoute dans un liquide composé de molécules sphériques, en utilisant pour la description de l'état du liquide un modèle de cage.

Il existe aussi un certain nombre d'essais théoriques sur l'origine et l'intensité intégrée de la bande induite centrale.

TURRELL ⁽²⁰⁾, toujours dans le cadre d'une théorie statistique semi-classique, a tenté d'expliquer l'origine et l'intensité intégrée de cette bande en décrivant l'interaction moléculaire du couple de choc ($\text{HCl} + \text{Ar}$) comme celle d'une molécule triatomique. Outre les forces électrostatiques dues aux moments dipolaire et quadrupolaire, il a tenu compte des forces de recouvrement dans l'expression du moment dipolaire induit du couple de choc.

SHARMA et TURRELL ⁽²¹⁾ ont calculé l'intensité intégrée de la bande induite, en tenant compte de l'effet de l'interaction moléculaire sur les fonctions d'onde de rotation de la molécule d'hydracide par un calcul de perturbation du premier ordre.

Par ailleurs, la théorie de ROBERT ⁽¹⁹⁾ prévoit une bande induite intense pour la molécule d'hydracide dissoute dans un liquide.

Dans les trois essais théoriques que nous venons de citer, la bande induite centrale est due aux transitions

de la branche Q normalement interdite de la molécule diatomique polaire.

Par ailleurs, VU et VODAR ⁽²²⁾ d'une part et, plus récemment, BRATOZ ⁽²³⁾ d'autre part ont montré que l'existence des complexes moléculaires hétérogènes pourrait aussi bien expliquer l'origine de la bande induite. Elle serait une partie du spectre de ces complexes.

Notre contribution à l'étude de la modification, sous l'effet de la pression, du spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique polaire concerne surtout la variation de l'intensité intégrée de ces spectres en fonction de la densité du gaz étranger et de la température.

a) Tout d'abord, nous avons poursuivi l'étude amorcée par COULON et par VU sur la variation, en fonction de la densité du gaz étranger, de l'intensité intégrée de la bande du fondamental, en enrichissant davantage la gamme de molécules étudiées et, surtout, en étendant nos travaux aux bandes du premier et du deuxième harmonique.

La variation de l'intensité intégrée de la bande totale est due, à la fois, à la variation de l'intensité intégrée de la bande permise (branches P et R) et à l'apparition d'une bande induite centrale. Ainsi, pour mieux comprendre le comportement de l'intensité intégrée d'une bande de vibration-rotation en fonction de la densité du gaz étranger, nous avons été amenés à étudier séparément ces deux parties de la bande.

b) Nous avons donc étudié, aux densités peu élevées du gaz étranger, la variation, en fonction de cette densité, de l'intensité intégrée des raies de vibration-rotation prises individuellement dans la bande du fondamental et dans celle du premier harmonique, mettant en évidence une dépendance de la variation de l'intensité intégrée de ces raies en fonction du nombre quantique de rotation.

c) Nous avons également étudié la forme et l'emplacement, par rapport aux raies de vibration-rotation, de la bande induite centrale dès son apparition (à quelques Amagats de densité du gaz étranger) et, dans certains cas favorables, nous avons pu mesurer la variation de son intensité intégrée en fonction de la densité du gaz étranger. Le comportement de l'intensité de cette bande en fonction de la température a été aussi mis en évidence et, avec certains gaz étrangers, nous avons pu la rendre plus intense que les raies permanentes de vibration-rotation. Enfin, en étudiant la variation par effet de pression de l'intensité intégrée à différentes températures, nous avons pu montrer que, pour un mélange gazeux donné, cette variation (qu'elle soit positive ou négative) est d'autant plus grande que la température est plus basse.

Dans ces études expérimentales, la gamme de densité du gaz étranger s'étend des densités faibles jusqu'aux densités voisines de celle du gaz liquéfié. Il serait difficile de développer une interprétation théorique valable pour toute la gamme des densités étudiées. Nous nous sommes contentés alors d'un développement théorique limité à l'intervalle de densités du gaz étranger suffisamment faibles pour que l'on puisse considérer seulement les interactions moléculaires de type binaire, entre une molécule diatomique polaire et une molécule du gaz étranger. Afin d'arriver à une description réaliste de ces interactions moléculaires, nous nous sommes limités en plus aux gaz étrangers composés de molécules sphériques. Cette interprétation théorique nous a permis de rendre compte quantitativement de la dépendance, en fonction de J , de la variation de l'intensité intégrée des raies de vibration-rotation prises individuellement. De plus, ce calcul a mis en évidence l'importance, d'une part, des complexes moléculaires et, d'autre part, du terme dans la partie anisotrope du potentiel d'interaction dû à la non-

coïncidence du centre de masse et du centre de charge de la molécule diatomique polaire (13, 24). C'est précisément ce terme qui est à l'origine de la diminution de l'intensité intégrée de certaines raies que nous avons observé expérimentalement.

CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE

A.- Définition des termes

Nous voulons d'abord définir les termes qui seront utilisés au cours de cet exposé.

1) Molécule active, molécule perturbatrice et densité du gaz

Les quatre molécules diatomiques polaires étudiées sont l'acide fluorhydrique (HF), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide bromhydrique (HBr) et l'oxyde de carbone (CO). Nous les appellerons par la suite "gaz actif" ou "molécule active" et nous marquerons de l'indice "a" toute propriété appartenant à ces gaz.

Comme gaz étrangers, nous nous sommes limités aux gaz avec des structures moléculaires aussi simples que possible. Ainsi, nous avons utilisé des gaz rares: He, Ne, Ar, Kr et Xe; des gaz diatomiques homonucléaires : H_2 , N_2 et O_2 ; des gaz diatomiques polaires : CO, NO, HCl et HBr; une seule molécule triatomique : CO_2 , qui possède un moment quadrupolaire, mais qui n'a pas de moment dipolaire et, enfin, une molécule sphérique lourde : SF_6 . Par la suite nous les appellerons "gaz perturbateur" ou "molécule perturbatrice" et nous marquerons de l'indice "p" toute propriété appartenant à ces gaz.

Dans les mélanges gazeux "gaz actif+gaz perturbateur", la densité du gaz actif a toujours été très faible par rapport à la densité du gaz perturbateur. Cette dernière est donc prise égale à la densité mesurée du mélange ($d_a + d_p = d_p$). La densité du gaz est exprimée en unités "Amagat". L'unité de volume Amagat est le volume occupé par une molécule-gramme du gaz à $0^\circ C$ et à une pression d'une atmosphère ⁽²⁵⁾. (Pour un gaz parfait, un Amagat de volume = 22,4 litres). L'unité de densité Amagat est une molécule-gramme par un Amagat de volume ⁽²⁵⁾. La densité, exprimée en Amagats, donne alors la densité relative à celle du gaz à $0^\circ C$ et à une atmosphère de pression. Elle peut être déterminée à partir des courbes de compressibilité du gaz en fonction de la pression et de la température.

2) Intensité initiale, coefficient binaire et coefficient binaire réduit -

En général, l'absorption d'énergie lumineuse suit la loi de LAMBERT :

$$i = i_0 e^{-\alpha(\nu) d_a l}, \quad (1)$$

où i et i_0 sont les intensités lumineuses mesurées par le spectromètre avec et sans passage à travers le gaz absorbant; $\alpha(\nu)$ le coefficient d'absorption pour la radiation de nombre d'ondes ν ; d_a la densité du gaz absorbant et l la longueur du parcours dans le gaz absorbant.

L'intensité intégrée de la bande est :

$$I = \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2)$$

où l'intégrale s'étend sur toute la région spectrale pour laquelle le coefficient $\alpha(\nu)$ est non-nul.

Il vient alors :

$$I = \frac{1}{d_a l} \int \log_e \frac{i_0}{i} d\nu. \quad (3)$$

La valeur de I donnée par cette expression est l'intensité intégrée de la bande par unité de densité du gaz absorbant (une atmosphère à + 25°C, c'est-à-dire à peu près un Amagat) et par unité de longueur d'absorption (un centimètre). Elle a les dimensions de $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$. Par la suite nous supprimerons le mot "intégrée" et nous l'appellerons simplement l'intensité de la bande (ou de la raie).

Dans toutes nos expériences, nous avons observé une variation linéaire de l'intensité en fonction de la densité du gaz perturbateur. On peut alors écrire l'expression suivante pour l'intensité de la bande :

$$I = I_0 + d_p \Gamma_1 \quad (4)$$

où d_p est la densité du gaz perturbateur; I_0 est l'intensité initiale de la bande et Γ_1 est le coefficient binaire d'absorption intégrée (ou "coefficient binaire" tout court) qui a les dimensions : $\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}$.

Le coefficient binaire d'absorption intégrée représente donc la pente de la courbe de l'intensité de la bande en fonction de la densité du gaz perturbateur.

On peut aussi écrire :

$$I = I_0 \left(1 + d_p \frac{r_1}{r_0} \right) = I_0 (1 + d_p \mathcal{E}) \quad (5)$$

où $\mathcal{E}$ est le taux de la variation d'intensité par Amagat de densité du gaz perturbateur. Nous l'appellerons par la suite le coefficient binaire réduit d'absorption intégrée (ou "coefficient binaire réduit" tout court).

B - Appareillage

Nous avons bénéficié des techniques et de l'appareillage mis au point par divers chercheurs du Laboratoire des Hautes Pressions, en particulier, par COULON (8) et par VU (9). L'installation comportant une partie basse pression, une partie haute pression et une partie optique est identique à celle décrite par ces deux auteurs. Nous avons utilisé deux cuves de pression avec thermostats, l'une de 5 cm de longueur d'absorption pour l'étude de la bande du fondamental et l'autre de 100 cm de longueur d'absorption pour l'étude des bandes harmoniques, ainsi que pour l'étude de la bande induite centrale. La masse de ces cuves permet une grande inertie thermique et, de plus, lors des mesures quantitatives de l'intensité faites à basse et à haute température, nous avons utilisé des bains thermiques (l'huile chauffée pour les hautes températures (+ 100°C) et l'alcool refroidi par de la glace carbonique pour les basses températures (-78°C)), afin d'assurer une température uniforme et constante au cours de l'expérience.

Nous avons utilisé deux spectromètres suivant les études envisagées. L'étude de la bande totale ne demandant pas un grand pouvoir de résolution, nous avons utilisé un spectromètre à prisme (Perkin-Elmer, modèle 112 C) dont la largeur spectrale équivalente minimale de la fente est de l'ordre de 2 cm^{-1} . Dans nos conditions d'utilisation, elle était de l'ordre de 3 à 7 cm^{-1} . Pour l'étude de l'intensité des raies de vibration-rotation prises individuellement, ainsi que pour l'étude de la bande induite centrale, nous avons utilisé un spectromètre à réseau avec un prisme prédisperseur (Perkin-Elmer, modèle 112 G) dont la largeur spectrale équivalente minimale est de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Dans nos conditions d'utilisation (ouverture de faisceau faible et longueur d'absorption importante), elle a toujours été supérieure à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et atteignait parfois 1 cm^{-1} .

C - Erreurs de mesure

Etant donné que l'intensité de la bande dépend directement de la densité de molécules actives (ce qui n'est pas le cas pour l'étude de la forme, des déplacements ou des élargissements des bandes), il faut que cette densité reste constante au cours de l'expérience. Il est donc nécessaire que la cuve soit parfaitement étanche à la pression et qu'elle soit propre et sèche à l'intérieur. Nous avons toujours éprouvé l'étanchéité à une pression supérieure à la pression maximale de l'expérience et procédé à des nettoyages fréquents de la cuve.

Il faut également que le mélange des deux gaz soit homogène. Cependant, notre installation expérimentale ne nous permet pas de réaliser un système d'agitation mécanique ou par cyclage thermique du gaz. Toutefois, nous avons toujours remarqué que l'intensité du spectre enregistré augmenté en fonction du temps lorsque le mélange vient d'être fabriqué. Nous admettons alors que cette variation d'intensité provienne de la non-homogénéité du mélange gazeux et que l'on puisse considérer un mélange comme homogène lorsque l'intensité du spectre devient constante en fonction du temps. Nous avons toujours attendu suffisamment longtemps pour que cette condition soit remplie, avant d'enregistrer un spectre, chaque fois que nous avons augmenté la densité du gaz perturbateur dans la cuve. La durée d'homogénéisation du mélange dépend fortement de l'adsorption des molécules actives, autrement dit de l'état de surface de la paroi intérieure de la cuve et nous avons été amenés à rectifier fréquemment cet état de surface au cours de nos travaux.

Les spectres sont enregistrés de deux à six fois pour chaque densité, dans le but de diminuer nos erreurs de mesure. L'intensité est mesurée en traçant le spectre (enregistré sur échelle logarithmique) sur une échelle linéaire en absorption ($\log_e \frac{I_0}{I}$) et en nombre d'ondes (ν , en cm^{-1}) et en intégrant

cette courbe à l'aide d'un planimètre. Il est évident qu'un certain nombre d'erreurs de mesure peut s'introduire au cours de ce procédé, mais en mesurant l'intensité plusieurs fois pour une même densité du mélange gazeux, nous diminuons sensiblement ces erreurs. Ainsi, nous avons pu déterminer que nos erreurs de mesure (écart maximum par rapport à la valeur moyenne des mesures) sont inférieures à 5 % pour l'intensité de la bande totale et de l'ordre de 10 à 15 % pour l'intensité des raies de vibration-rotation prises individuellement et pour celle de la bande induite.

Le coefficient binaire est la pente de la courbe de l'intensité en fonction de la densité perturbatrice. Cette pente a été calculée par la méthode des moindres carrés. L'erreur de la détermination de cette pente peut être assez grande, car elle est, en effet, la différence (souvent faible) de deux grands nombres dont chacun a une erreur de mesure de quelques pour cents. Les coefficients binaires que nous donnons dans les tableaux de résultats expérimentaux sont les valeurs moyennes obtenues après plusieurs expériences. (Toutes les expériences sont répétées au moins trois fois). Les erreurs absolues de ces coefficients sont prises égales à l'écart maximum des valeurs expérimentales par rapport à leur valeur moyenne. Nous indiquons dans chaque tableau de résultats expérimentaux, l'ordre de grandeur de cet écart maximum qui est valable pour tous les coefficients binaires de la bande de vibration-rotation considérée.

D - Conditions expérimentales

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction de ce mémoire, nos résultats expérimentaux se divisent en trois parties :

D'abord, nous avons étudié l'intensité de la bande totale aux hautes pressions où les raies de vibration-rotation sont suffisamment élargies pour que l'on n'observe que l'enveloppe commune des branches P et R. En général, nous commençons ces expériences avec une pression du gaz perturbateur de 100 bars et nous augmentons la pression par étapes successives jusqu'à

une pression de 1200 bars ce qui fait une variation de densité de 100 à 600 Amagats.

Nous avons également étudié l'intensité des raies de vibration-rotation prises individuellement ; ceci dans un intervalle assez restreint de pression (de 10 à 30 bars). Nous avons été obligés de commencer ces expériences à une pression suffisamment élevée pour que la largeur spectrale équivalente de la fente soit légèrement inférieure à la largeur de la raie. SESHADRI et JONES ⁽²⁶⁾ ont démontré que dans ce cas la correction due à la largeur finie de la fente sur l'intensité d'une bande d'absorption est inférieure à 10 %, c'est-à-dire inférieure à nos erreurs de mesure. A partir des résultats sur l'élargissement par pression des raies de HF (OKSENGORN ⁽³⁾) et des raies de HCl et de HBr (RANK et al. ⁽⁵⁾), nous avons pu déterminer la pression minimale nécessaire pour que la condition ci-dessus soit remplie. Cette pression minimale dépend de la nature du gaz perturbateur mais elle est toujours comprise entre 6 et 10 bars. De même, nous avons été limités à une pression maximale suffisamment basse pour que les ailes de deux raies voisines ne se recouvrent pas. Pour HCl et HBr dont les raies se composent de deux raies isotopiques, cette pression maximale est de l'ordre de 30 bars. Pour HF dont les raies sont uniques et plus espacées, nous avons pu continuer jusqu'à une pression de l'ordre de 50 bars.

Il est à remarquer que les deux études ont été faites dans les gammes de densité du gaz perturbateur différentes, la première dans l'intervalle de 100 à 600 Amagats et la deuxième dans l'intervalle de 5 à 40 Amagats.

Enfin, nous avons étudié la forme et l'emplacement de la bande induite centrale dès son apparition (à quelques Amagats de densité du gaz perturbateur dans les conditions de résolution de notre spectromètre), ainsi que la variation de la forme et de l'emplacement de cette bande en fonction de la densité (jusqu'à une vingtaine d'Amagats) et de la température. Nous n'avons pas pu mesurer l'intensité de cette bande induite (sauf pour quelques cas) parce que celle-ci se trouve déplacée vers les faibles

nombres d'ondes par rapport à ν_0 , nombre d'ondes du centre de la bande et, de ce fait, empiète sur l'aile de la raie P (1) où se trouve même sous les raies de la branche P. Aux densités perturbatrices peu élevées, son intensité est, en général, très faible par rapport à l'intensité d'une raie de vibration-rotation. Il n'est donc pas possible de la mesurer par soustraction de l'intensité des raies de vibration-rotation. Toutefois, avec l'argon comme gaz perturbateur, nous avons pu mesurer l'intensité de la bande induite parce que cette bande se trouve près de ν_0 et empiète peu sur l'aile de la raie P (1).

Afin de rendre la bande induite plus intense, nous l'avons étudiée aux plus basses températures possibles (jusqu'à -196°C), compatibles avec les tensions de vapeur saturantes du mélange gazeux étudié. Dans certains cas nous avons pu ainsi la rendre plus intense que les raies de vibration-rotation.

E - Résultats expérimentaux

Nous avons essayé, dans la limite de nos possibilités, d'étudier, au moins en partie, toutes les combinaisons : "gaz actif+gaz perturbateur". Tous ces mélanges ont été étudiés à la température ambiante mais nous avons, en plus, examiné certains des mélanges à différentes températures, afin de connaître l'effet de la température sur l'intensité.

Il nous est impossible de présenter ici tous les résultats obtenus au cours de ces travaux. Pour les deux premières parties mentionnées ci-dessus, nous nous limiterons aux résultats obtenus avec les cinq gaz perturbateurs suivants : He, Ar, H₂, N₂ et CO, choisis comme représentatifs des différents groupes de gaz perturbateurs utilisés dans cette étude. Pour la dernière partie, celle de l'étude de la bande induite, nous donnons au moins un spectre de la bande induite pour chaque mélange gazeux étudié.

1) Intensité initiale, coefficient binaire et coefficient binaire réduit de la bande totale.

Dans les figures 1 et 2, nous montrons l'effet des divers gaz perturbateurs sur le profil spectral des bandes du

fondamental et du premier harmonique de la molécule HCl. Avec l'hélium comme gaz perturbateur (spectre A des deux figures), on n'observe que l'enveloppe des branches P et R, sans apparition apparente d'une bande induite centrale. Avec l'hydrogène (spectre B des deux figures) et avec l'argon (spectre C des deux figures), on observe un comblement du creux central impliquant l'existence d'une bande induite qui reste pourtant faible dans les deux cas, tandis qu'avec l'azote (spectre D des deux figures) et avec l'oxyde de carbone (spectre E des deux figures), la bande induite devient assez importante.

Nous verrons plus loin (tableaux 1 à 4) que l'intensité de la bande totale ne varie pas lorsque la molécule active est perturbée par l'hélium. Les spectres A donnent alors l'intensité de la bande non-perturbée. Il est visible sur la figure 1 qu'il y a augmentation de l'intensité du fondamental due aux autres gaz perturbateurs, cette augmentation étant d'autant plus importante que la bande induite est plus intense. De même, on notera sur la figure 2 une diminution d'intensité du premier harmonique dans le cas des perturbateurs autres que l'hélium.

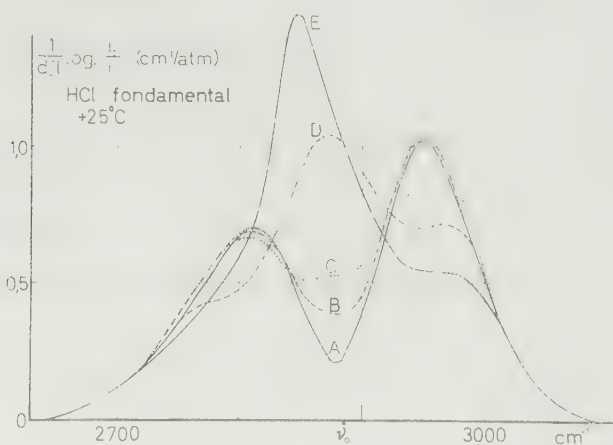


Figure 1 - Effet des divers gaz perturbateurs sur le profil de la bande du fondamental de HCl à la température ambiante : spectre A (trait plein), He à 460 Amagats; spectre B (trait interrompu) H₂ à 420 Amagats ; spectre C (trait en pointillé) Ar à 405 Amagats; spectre D (trait interrompu) N₂ à 440 Amagats et spectre E (trait plein) CO à 370 Amagats.

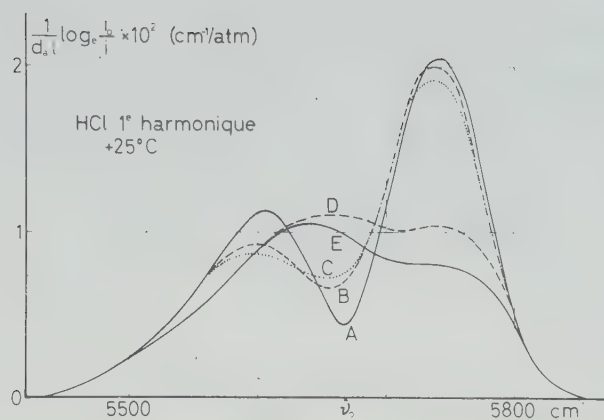


Figure 2 - Effet des divers gaz perturbateurs sur le profil de la bande du premier harmonique de HCl à la température ambiante : spectre A (trait plein) He à 470 Amagats ; spectre B (trait interrompu) H₂ à 390 Amagats ; spectre C (trait en pointillé) Ar à 430 Amagats ; spectre D (trait interrompu) N₂ à 415 Amagats et spectre E (trait plein) CO à 410 Amagats.

Dans les figures 3 et 4, nous montrons le comportement de l'intensité des bandes de HCl en fonction de la densité du gaz perturbateur CO. On voit nettement l'augmentation de l'intensité de la bande du fondamental (Figure 3) et la diminution de l'intensité de la bande du premier harmonique (Figure 4) en fonction de la densité de CO. On notera, de plus, que le profil du spectre a beaucoup changé. La bande d'absorption induite qui apparaît et qui se trouve du côté des faibles nombres d'ondes de ν_0 , nombre d'ondes du centre de la bande, se dégage très nettement des restes de la bande du fondamental permise (branches P et R), tandis que, dans le spectre du premier harmonique, elle reste confondue avec la branche P de la bande permise. Dans les deux cas, l'intensité de la bande permise semble diminuer en fonction de la densité de CO. Dans le fondamental, l'intensité de la bande induite est suffisante pour compenser cette diminution d'intensité de la bande permise et faire augmenter l'intensité de la bande totale.

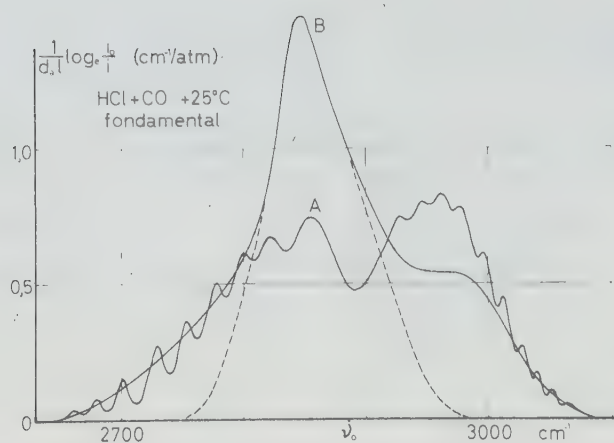


Figure 3 - La bande du fondamental de HCl perturbé par CO à la température ambiante : spectre A, 92 Amagats de CO et spectre B, 370 Amagats de CO. L'intensité de la bande varie de $165 \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ (spectre A) à $210 \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ (spectre B). La position approximative des ailes de la bande induite du spectre B est indiquée par un trait interrompu.

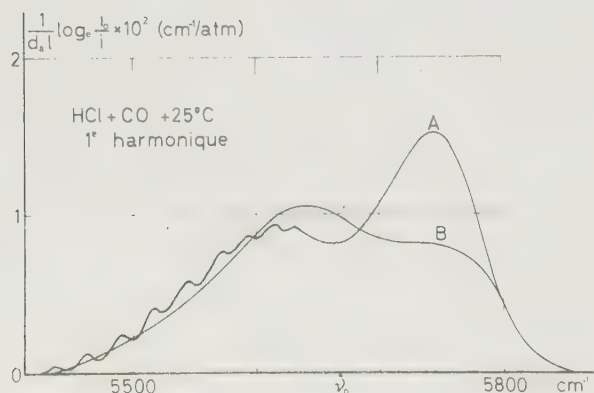


Figure 4 - La bande du premier harmonique de HCl perturbé par CO à la température ambiante : spectre A, 95 Amagats de CO et spectre B, 410 Amagats de CO. L'intensité de la bande varie de $2,95 \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ (spectre A) à $2,30 \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ (spectre B).

Par contre, dans la bande du premier harmonique, l'intensité de la bande induite n'est pas suffisante pour compenser la diminution de la bande permise et, par conséquent, l'intensité de la bande totale diminue. (Pour plus de détails sur les modifications du profil spectral en fonction de la densité du gaz perturbateur, voir les références 8, 9 et 28).

Les tableaux 1 à 4 montrent l'ensemble de nos résultats sur l'intensité initiale, le coefficient binaire et le coefficient binaire réduit des bandes de vibration-rotation : fondamental, premier harmonique et deuxième harmonique. L'intensité de cette dernière bande est très faible, ce qui a rendu difficile l'étude de la variation de son intensité en fonction de la densité du gaz perturbateur, dans nos conditions expérimentales (longueur d'absorption insuffisante).

WILSON et WELLS (27) ont montré que la valeur d'intensité déterminée par extrapolation à densité nulle du gaz perturbateur, de la courbe d'intensité en fonction de la densité du gaz perturbateur est égale à l'intensité de la bande pour la molécule à l'état isolé. L'intensité initiale de nos résultats correspond donc bien à cette intensité de bande pour la molécule non-perturbée. Dans l'ensemble, nos valeurs de cette intensité de bande s'accordent assez bien avec celles mesurées par d'autres auteurs (voir tableaux 1 à 4). Seule l'intensité de la bande du premier harmonique de HF n'a pas été mesurée jusqu'ici et, d'après nos résultats, nous pouvons suggérer une valeur de l'ordre de $6 \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ pour l'intensité de cette bande.

Nous pouvons faire quelques remarques générales sur ces résultats. On notera d'abord que la variation de l'intensité en fonction de la densité du gaz perturbateur est nulle ou positive pour la bande du fondamental et nulle ou négative pour la bande du premier harmonique, ainsi que pour celle du deuxième harmonique. De plus, cette variation dépend aussi bien de la nature de chacun des deux gaz du mélange que de la température. Par exemple, elle se classe pour les gaz perturbateurs dans l'ordre croissant suivant : He, H₂, Ar, N₂ et CO et, pour un mélange gazeux donné,

Bande	Gaz perturbateur	Temp. °C	Γ_0 (cm ⁻² /atm)	$\Gamma_1 \times 10^3$ (cm ⁻² /atm) (Amagat)	$\epsilon \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)
H F fonda- mental	Ar	+ 125	368 (x)	+ 250 (x)	+ 0,068
	N ₂	+ 125	466 (x)	+ 290 (x)	+ 0,062
		+ 117	315 (29)		
H F premier harmoni- que	He	+ 25	6,2 ± 0,5	0 ± 1,0	0
	Ar	+ 25	6,2	- 2,2	- 0,035
	Ar	+ 100	5,7	- 1,0	- 0,018
	H ₂	+ 25	6,0	- 2,0	- 0,033
	N ₂	+ 25	6,3	- 2,8	- 0,045
	CO	+ 25	5,9	- 3,2	- 0,053
(x) B. OKSENGORN, résultats non-publiés.					

Tableau 1 : Intensités initiales (Γ_0), coefficients binaires (Γ_1) et coefficients binaires réduits (ϵ) des bandes de vibration-rotation de la molécule H F.

Bande	Gaz perturbateur	Temp. °C	Γ_0 ($\text{cm}^{-2}/\text{atm}$)	$\Gamma_1 \times 10^3$ ($\frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\text{Amagat}}$)	$\epsilon \times 10^2$ (Amagat^{-1})
HCl fonda- mental	He	+ 25	155 ± 8	0 ± 22	0
	Ar	- 78	156	+ 99	+ 0,063
	Ar	+ 25	155	+ 88	+ 0,057
	Ar	+ 100	147	+ 64	+ 0,044
	H ₂	- 78	154	+ 55	+ 0,036
	H ₂	+ 25	155	+ 51	+ 0,033
	N ₂	- 78	154	+ 125	+ 0,081
	N ₂	+ 25	155	+ 112	+ 0,072
	CO	- 78	162	+ 260	+ 0,170
	CO	+ 25	153	+ 152	+ 0,092
		+ 25	160 (30)		
		+ 25	160 et 149 (31)		
		+ 25	130 (32)		
HCl premier harmonique	He	+ 25	$3,30 \pm 0,2$	$0 \pm 0,5$	0
	Ar	- 78	3,65	- 1,7	- 0,047
	Ar	+ 25	3,33	- 1,3	- 0,039
	Ar	+ 100	2,94	- 0,5	- 0,017
	H ₂	- 78	3,11	- 0,8	- 0,023
	H ₂	+ 25	3,22	- 0,6	- 0,018
	N ₂	- 78	3,46	- 1,8	- 0,052
	N ₂	+ 25	3,40	- 1,6	- 0,047
	CO	- 78	3,18	- 2,5	- 0,079
	CO	+ 25	3,17	- 2,1	- 0,066
		+ 25	3,68 (30)		
		+ 25	2,78 (31)		
		+ 25	2,87 (32)		
		+ 25	3,67 (33)		
HCl Deuxième harmonique	Ar	+ 25	$0,037 \pm 0,003$	$- 0,014 \pm 0,006$	- 0,037
		+ 25	0,023 (32)		

Tableau 2 : Intensités initiales (Γ_0), coefficients binaires (Γ_1) et coefficients binaires réduits (ϵ) des bandes de vibration-rotation de la molécule HCl.

Bande	Gaz perturbateur	Temp. °C	Γ_0 (cm ⁻² /atm)	$\Gamma_1 \times 10^3$ (cm ⁻² /atm) (Amagat)	$\epsilon \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)
H Br fonda- mental	He	+ 25	32 ± 3	0 ± 8	0
	Ar	+ 25	40	+ 25	+ 0,062
	H ₂	+ 25	35	+ 15	+ 0,043
	N ₂	+ 25	32	+ 50	+ 0,160
		+ 25	55 (30)		
		+ 25	36 (34)		
H Br premier harmonique	He	+ 25	0,35 ± 0,03	0 ± 0,05	0
	Ar	+ 25	0,42	- 0,30	- 0,021
	H ₂	+ 25	0,40	- 0,19	- 0,047
	N ₂	+ 25	0,36	- 0,46	- 0,130
		+ 25	0,70 (30)		
		+ 25	0,40 (35)		

Tableau 3 : Intensités initiales (Γ_0), coefficients binaires (Γ_1) et coefficients binaires réduits (ϵ) des bandes de vibration - rotation de la molécule H Br.

Bande	Gaz perturbateur	Temp. °C	Γ_0 (cm ⁻² /atm)	$\Gamma_1 \times 10^3$ (cm ⁻² /atm) (Amagat)	ϵ (Amagat ⁻¹)
CO fonda- mental	Ar	- 78	240 ± 15	0 ± 42	0
	Ar	+ 25	242	0	0
	N ₂	+ 25	242	0	0
		+ 25	237 (36)		
CO premier harmonique	Ar	- 78	1,78 ± 0,01	0 ± 0,3	0
	Ar	+ 25	1,78	0	0
	N ₂	+ 25	1,77	0	0
		+ 25	1,64 (36)		

Tableau 4 : Intensités initiales (Γ_0); coefficients binaires (Γ_1) et coefficients binaires réduits (ϵ) des bandes de vibration-rotation de la molécule CO.

elle est d'autant plus importante que la température est plus basse.

Il est à remarquer que le coefficient binaire est la somme des variations d'intensité de toutes les transitions contribuant à la bande totale. Il est donc dû, à la fois, à la variation d'intensité de la bande permise et à l'apparition d'une bande induite (voir figures 1 à 4 et paragraphes 2 et 3 suivants). De plus, il y aura aussi apparition d'une absorption résonante de type RAMAN ($\Delta J = \pm 2, \pm 3, \dots$) qui, par sa forme (bande large), n'a pas pu être observée expérimentalement. L'intensité de ces transitions résonantes induites a été calculée récemment par ROBERT ⁽¹⁹⁾ pour le cas de HCl dissous dans CCl₄ liquide. Il prévoit une intensité faible mais non négligeable de ces transitions. Puisque les différents termes de l'interaction moléculaire ne contribuent pas de la même manière à l'origine et à l'intensité de toutes ces transitions, il est évident que le coefficient binaire global mesuré expérimentalement ne peut être relié de façon simple aux propriétés des deux gaz du mélange gazeux étudié. Il serait donc vain d'essayer de chercher une proportionnalité entre le coefficient binaire et une ou plusieurs constantes moléculaires des deux gaz en interaction. (Ceci est possible, par exemple, pour la molécule active non-perturbée où l'intensité initiale est directement proportionnelle au carré de la première dérivée du moment dipolaire par rapport à la distance internucléaire).

Par ailleurs, VU ⁽⁹⁾ avait observé un fléchissement dans la courbe d'intensité de la bande du fondamental de HCl en fonction de la densité de N₂ à basse température. Nous avons repris cette étude sur la bande du fondamental, ainsi que celle du premier harmonique, de HCl perturbé par N₂ et par CO à -78°C dans un grand intervalle de densité (de 50 à 500 Amagats dans les deux cas). A l'encontre de VU, nous n'avons observé qu'une variation linéaire de l'intensité en fonction de la densité aux erreurs de mesure près ($\pm 5\%$).

2) Coefficient binaire et coefficient binaire réduit des raies de vibration-rotation prises individuellement.

A titre d'exemple, nous montrons dans la figure 5 le comportement des raies P (1) et P (5) (doublets isotopiques) du fondamental de la molécule HCl, en fonction de la densité d'argon. On notera l'élargissement rapide, ainsi que la forte diminution d'intensité, de la raie P (1). Par contre, l'intensité de la raie P (5) a légèrement augmenté (de l'ordre de 8 %).

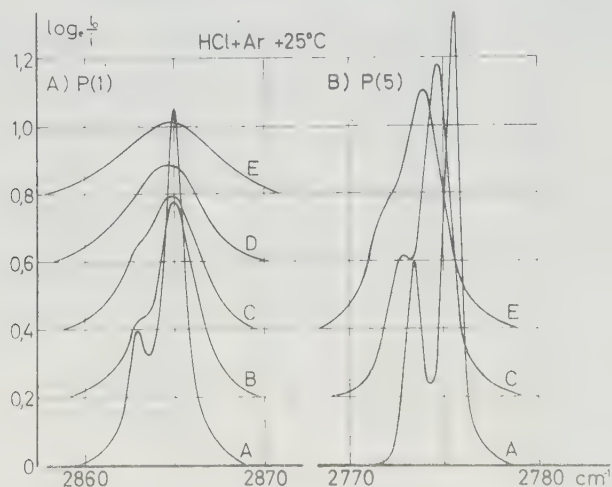


Figure 5 - Variation du profil des raies P(1) et P(5) (doublets isotopiques) du fondamental de HCl en fonction de la densité d'argon à la température ambiante : spectre A, 5,5 Amagats ; spectre B, 10,5 Amagats ; spectre C, 17 Amagats ; spectre D, 23,5 Amagats et spectre E, 30,5 Amagats.

D'après les expressions 4 et 5, l'intensité d'une raie de vibration-rotation s'écrit :

$$I(v, J \rightarrow v', J') \equiv I^{v-v'}(m) = \Gamma_0^{v-v'}(m) + d_p \Gamma_1^{v-v'}(m) = \Gamma_0^{v-v'}(m) [1 + d_p \mathcal{E}^{v-v'}(m)] \quad (6)$$

où v et J sont les nombres quantiques de vibration et de rotation respectivement ; $m = -J$ pour la branche P et $m = J+1$ pour la branche R où la valeur de J est celle du niveau de base de la transition et $\Gamma_0^{v-v'}(m)$, $\Gamma_1^{v-v'}(m)$ et $\mathcal{E}^{v-v'}(m)$ sont respectivement l'intensité initiale, le coefficient binaire et le coefficient binaire réduit d'une raie de vibration-rotation.

Sur les figures 9 à 16 donnant le coefficient binaire réduit en fonction de m , nous indiquons par un trait interrompu, la valeur du coefficient binaire réduit qu'aurait donnée une variation de 5 % de l'intensité totale de la raie, en augmentant la densité du gaz perturbateur de 0 à 30 Amagats (la gamme de densité de nos expériences). On notera que les coefficients binaires réduits sont, en général, du même ordre de grandeur. La variation totale d'intensité observée est donc inférieure aux erreurs de mesure (de 10 à 15 %). Par conséquent, les valeurs des coefficients binaires sont peu précises.

Pour améliorer la précision de la détermination de ces coefficients, nous avons corrigé nos résultats bruts de la manière suivante. De même que pour la bande totale (voir paragraphe précédent), la courbe de la variation d'intensité en fonction de la densité perturbatrice, extrapolée à densité nulle, donne l'intensité de la raie pour la molécule à l'état isolé. Or, pour toutes les bandes de vibration-rotation que nous avons étudiées (sauf le premier harmonique de HF), ces intensités initiales sont connues (29,32 à 35,37). Nous avons donc utilisé la valeur connue de $\Gamma_0^{v-v'}(m)$ comme un point supplémentaire sur la courbe d'intensité, pour déterminer de nouveau la pente de celle-ci. C'est cette valeur corrigée de la pente que nous donnons pour le coefficient binaire de la raie.

Comme exemple de cette correction, nous analyserons l'étude des raies du fondamental de HCl perturbé par l'argon à la température ambiante. Nos valeurs brutes de l'intensité initiale sont comparées avec celles de BENEDICT et al. ⁽³⁷⁾. Si on prend le rapport des deux valeurs de $\Gamma_0^{v-v'}(m)$ (la nôtre et celle de BENEDICT) pour chaque raie, on ne trouve pas forcément une valeur égale à 1 pour ce rapport, à cause des erreurs systématiques dans les mesures expérimentales ; néanmoins, cette valeur voisine de 1 devrait être constante pour toutes les raies. Nous avons donc rectifié nos valeurs expérimentales de $\Gamma_0^{v-v'}(m)$ de telle façon à garder une valeur constante du rapport pour toutes les raies de la bande.

Nos valeurs brutes et corrigées de l'intensité initiale sont tracées en fonction de m dans la figure 6. On remarquera que la plus grande différence entre valeurs brutes et valeurs corrigées est observée pour les premières raies de chaque branche. Ceci a été le cas pour toutes nos expériences. Cet effet est probablement dû à l'élargissement rapide de ces raies en fonction de la densité perturbatrice (voir les références 3 et 5). En effet, lorsque la raie est très large, il est difficile de déterminer le zéro d'absorption (i_0 de l'expression $\log_e \frac{i_0}{i}$) d'une manière précise et il est également difficile de déterminer si les raies s'empiètent ou non les unes sur les autres. La différence des $\Gamma_0^{v-v'}(m)$ observée serait donc due au fait que nous avons sous-estimé l'élargissement de ces premières raies et que le zéro d'absorption que nous avons adopté sur les spectres, entraîne une sous-estimation de l'intensité mesurée. Ceci fait diminuer la pente de la courbe de l'intensité en fonction de la densité perturbatrice et, par suite, élève le point d'intersection de cette courbe avec l'ordonnée.

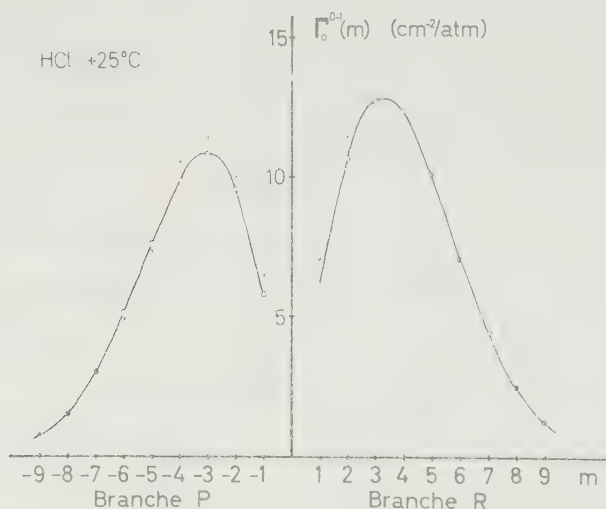


Figure 6 - Intensités initiales ($\Gamma_0^{0-1}(m)$) des raies du fondamental de HCl à la température ambiante. Nos valeurs brutes de $\Gamma_0^{0-1}(m)$ sont indiquées par des points et nos valeurs corrigées par des petits cercles.

Nous avons donc expressément ajusté nos valeurs des intensités initiales des premières raies pour mieux les adapter à nos valeurs de $\int_0^{v-v'}(m)$ pour les raies de $|m|$ élevé parce que c'est pour ces dernières que nous avons la meilleure précision.

Sur la figure 7, nous donnons, comme exemples, les courbes non corrigées (trait interrompu) et corrigées (trait plein) des raies P (1) et P (5). On voit nettement sur la courbe pour la raie P (1) le phénomène que nous venons de décrire. La dernière valeur d'intensité (à 31 Amagats) est manifestement trop faible et il en résulte que la courbe décroît trop rapidement. En écartant cette dernière valeur et en utilisant la valeur ajustée de l'intensité initiale, on trouve la courbe corrigée dont la pente donne le coefficient binaire corrigé.

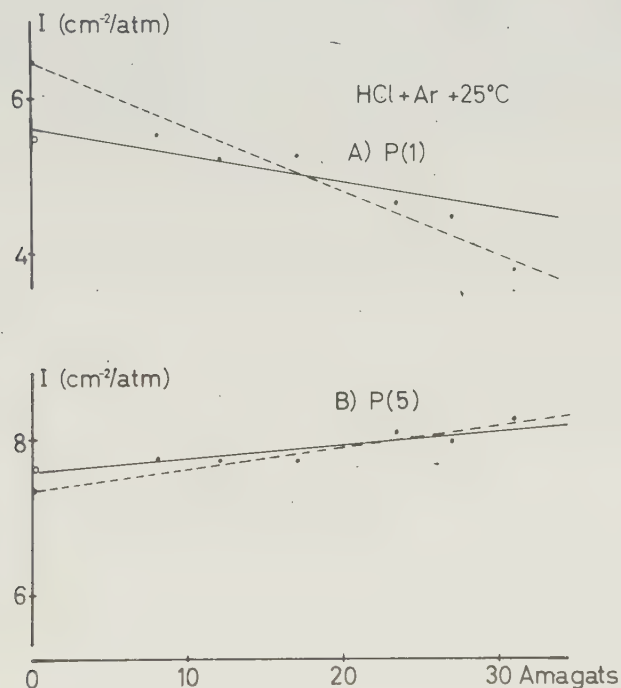


Figure 7 - Courbes non-corrigées (trait interrompu) et courbes corrigées (trait plein) de la variation en fonction de la densité d'argon de l'intensité des raies P(1) (courbe A) et P(5) (courbe B) du fondamental de HCl à la température ambiante. La valeur brute de l'intensité initiale (intersection de la courbe avec l'ordonnée) est indiquée par un point et celle corrigée par un petit cercle.

La correction faite sur la courbe d'intensité en fonction de la densité du gaz perturbateur est extrêmement sensible aux variations de l'intensité initiale, même lorsqu'elles sont faibles. Cette correction sur la courbe d'intensité de la raie P (5) (courbe B de la figure 7) représente, en effet, une diminution de l'ordre de 40 % du coefficient binaire de cette raie, malgré le fait que l'intensité initiale n'a été augmentée que de 3,6 %. Ceci est dû au fait que la variation totale de l'intensité est faible. (Pour la raie P (5), la variation totale entre 0 et 30 Amagats passe de + 10 à + 6 %). Par suite de cette correction, il est difficile de déterminer l'erreur de mesure du coefficient binaire corrigée. Nous estimons que l'erreur sur les coefficients binaires réduits est, en général, de $0,05 \times 10^{-2}$ à $0,1 \times 10^{-2}$ Amagat⁻¹.

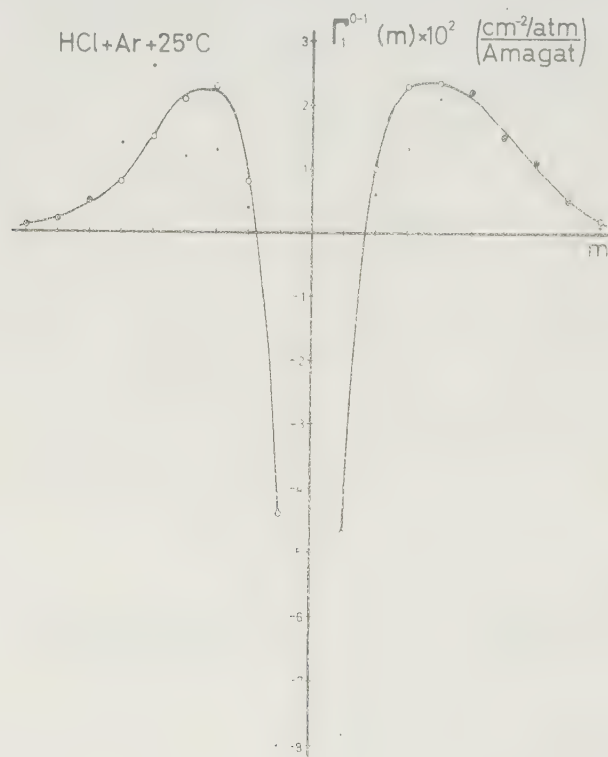


Figure 8 - Coefficients binaires non-corrigés (indiqués par des points) et coefficients binaires corrigés (petits cercles) des raies du fondamental de HCl perturbé par l'argon à la température ambiante.

La figure 8 montre les coefficients binaires non-corrigés et les coefficients binaires corrigés des raies de vibration-rotation tracés en fonction de m . Le coefficient binaire est négatif pour la première raie de chaque branche et positif pour toutes les autres raies. Il passe par un maximum pour $|m|=3$ et décroît pour $|m|>3$. Cette décroissance suit de près la variation de l'intensité initiale en fonction de m (figure 6) puisqu'on voit sur la figure 9 que le coefficient binaire réduit :

$(\epsilon^{v-v'}(m) = \Gamma_1^{v-v'}(m) / \Gamma_0^{v-v'}(m))$ reste à peu près constant pour $|m| \geq 3$. On remarquera qu'aux erreurs de mesure près, le coefficient binaire est symétrique par rapport à $|m|$.

Les tableaux 5 à 12 montrent l'ensemble de nos résultats sur le coefficient binaire $(\Gamma_1^{v-v'}(m))$ et sur le coefficient binaire réduit $(\epsilon^{v-v'}(m))$ des raies individuelles dans les bandes de vibration-rotation (fondamental et premier harmonique) des trois molécules actives HF, HCl et HBr. Le coefficient binaire réduit est donné en fonction de m sur les figures 9 à 16 (correspondant aux tableaux 5 à 12 respectivement).

En bas des tableaux 5 à 10, nous donnons la somme des coefficients binaires de toutes les raies de la bande. Dans cette somme nous avons tenu compte des raies non étudiées en multipliant la valeur asymptotique du coefficient binaire réduit (voir figures 9 à 14) par l'intensité initiale de la raie considérée, ce qui donne le coefficient binaire de la raie. (Ce calcul n'a pas été possible pour les gaz perturbateurs N_2 et CO (tableaux 11 et 12) puisque les coefficients binaires réduits, mesurés avec ces deux gaz perturbateurs, ne semblent pas s'approcher d'une valeur asymptotique). Cette somme donne le coefficient binaire de la bande permise totale (branches P et R) dans l'intervalle de densité perturbatrice de 0 à 30 Amagats. Etant donné l'erreur de mesure importante des coefficients binaires des raies de vibration-rotation, cette somme ne donne qu'une valeur d'ordre de grandeur.

Il ne faut pas chercher à faire une comparaison quantitative entre cette somme et le coefficient binaire de la bande totale mesuré aux densités perturbatrices élevées (résultats du paragraphe

m	H Cl + Ar + 25 °C			
	Fondamental		1 ^{er} harmonique	
	$\Gamma_1^{o-1}(m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{atm}}\right)$ (Amagat)	$\epsilon^{o-1}(m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)	$\Gamma_1^{o-2}(m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{atm}}\right)$ (Amagat)	$\epsilon^{o-2}(m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)
- 9	+ 0,1	+ 0,12		
- 8	+ 0,2	+ 0,13		
- 7	+ 0,5	+ 0,17	0	0
- 6	+ 0,8	+ 0,16	0	0
- 5	+ 1,5	+ 0,20	0	0
- 4	+ 2,1	+ 0,22	0	0
- 3	+ 2,3	+ 0,21	0	0
- 2	+ 0,8	+ 0,08	- 7	- 0,3
- 1	- 4,4	- 0,78	- 15	- 1,2
1	- 4,7	- 0,77	- 17	- 1,2
2	+ 1,0	+ 0,09	- 7,5	- 0,3
3	+ 2,3	+ 0,18	0	0
4	+ 2,7	+ 0,22	0	0
5	+ 2,4	+ 0,24	0	0
6	+ 1,5	+ 0,22		
7	+ 1,1	+ 0,21		
8	+ 0,5	+ 0,20		
9	+ 0,2	+ 0,16		
$\sum_m \Gamma_1^{o-v'}$	+ 100 x 10 ⁻³		- 4,6 x 10 ⁻³	

Tableau 5:: Coefficients binaires ($\Gamma_1^{o-v'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\epsilon^{o-v'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule H Cl perturbée par l'argon à la température ambiante.

m	HCl + Ar + 100 °C			
	Fondamental		1er harmonique	
	$\Gamma_1^{0-1} (m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-1} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})	$\Gamma_1^{0-2} (m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-2} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})
- 7	+ 0,5	+ 0,09	0	0
- 6	+ 0,6	+ 0,09	0	0
- 5	+ 1,2	+ 0,14	0	0
- 4	+ 1,2	+ 0,12	0	0
- 3	+ 1,5	+ 0,15	0	0
- 2	+ 0,6	+ 0,07	- 3	- 0,14
- 1	- 2,8	- 0,60	- 11	- 0,91
1	- 3,0	- 0,62	- 11,5	- 0,92
2	+ 0,7	+ 0,08	- 4	- 0,17
3	+ 1,8	+ 0,16	0	0
4	+ 1,7	+ 0,15	0	0
5	+ 1,7	+ 0,17	0	0
6	+ 1,3	+ 0,16	0	0
7	+ 0,8	+ 0,13		
$\sum_m \Gamma_1^{0-v'} (m) = +75 \times 10^{-3}$			$- 2,9 \times 10^{-3}$	

Tableau 6 : Coefficients binaires ($\Gamma_1^{0-v'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\epsilon^{0-v'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule HCl perturbée par l'argon à + 100 °C.

HCl + Ar				
- 78 °C				
m	Fondamental		1er harmonique	
	$\Gamma_1^{0-1} (m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-1} (m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)	$\Gamma_1^{0-2} (m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-2} (m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)
- 7	+ 0,3	+ 0,28		
- 6	+ 0,8	+ 0,30	0	0
- 5	+ 1,7	+ 0,33	0	0
- 4	+ 3,2	+ 0,37	0	0
- 3	+ 4,2	+ 0,36	- 3	- 0,1
- 2	0	0	- 11	- 0,4
- 1	- 7,9	- 1,0	- 24	- 1,55
1	- 8,2	- 0,92	- 30	- 1,4
2	0	0	- 17	- 0,45
3	+ 4,2	+ 0,26	- 3	- 0,1
4	+ 4,2	+ 0,32	0	0
5	+ 3,5	+ 0,40	0	0
6	+ 1,7	+ 0,35		
7	+ 0,8	+ 0,38		
$\sum_m \Gamma_1^{0-v'}$	+ 115 x 10 ⁻³		- 8,8 x 10 ⁻³	

Tableau 7 : Coefficients binaires ($\Gamma_1^{0-v'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\epsilon^{0-v'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule HCl perturbée par l'argon à -78 °C.

m	HF + Ar + 25 °C			
	Fondamental		1er harmonique	
	$\Gamma_1^{0-1} (m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-1} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})	$\Gamma_1^{0-2} (m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-2} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})
- 5	-	-	0	0
- 4	-	-	0	0
- 3	-	-	0	0
- 2	-	-	- 6	- 0,15
- 1	- (x)	-	- 18	- 0,65
1	- 15	- 1,4	- 19	- 0,60
2	- 4	- 0,2	- 7	- 0,14
3	+ 8	+ 0,4	0	0
4	+ 10	+ 0,9	0	0
5	+ 5	+ 0,8	0	0
6	+ 2	+ 0,8		
$\sum_m \Gamma_1^{0-v'}$			$- 5,0 \times 10^{-3}$	

* Il n'a pas été possible d'étudier la branche P du fondamental. Elle se trouve cachée par une bande d'absorption de l'eau atmosphérique.

Tableau 8 : Coefficients binaires ($\Gamma_1^{0-v'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\epsilon^{0-v'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule HF perturbée par l'argon à la température ambiante.

m	H Br + Ar + 25 °C			
	Fondamental		1er harmonique	
	$\Gamma_1^{o-1} (m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\text{Amagat}}\right)$	$\mathcal{E}^{o-1} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})	$\Gamma_1^{o-2} (m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\text{Amagat}}\right)$	$\mathcal{E}^{o-2} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})
- 8	+ 0,07	+ 0,10		
- 7	+ 0,22	+ 0,19	0	0
- 6	+ 0,12	+ 0,07	0	0
- 5	+ 0,35	+ 0,16	0	0
- 4	+ 0,44	+ 0,18	0	0
- 3	+ 0,22	+ 0,09	0	0
- 2	+ 0,18	+ 0,09	- 1.1	- 0,4
- 1	- 1,5	- 1,3	- 2.3	- 1,6
1	- 1,7	- 1,4	- 2.6	- 1,7
2	+ 0,18	+ 0,09	- 1,2	- 0,4
3	+ 0,43	+ 0,16	0	0
4	+ 0,45	+ 0,16	0	0
5	+ 0,53	+ 0,22	0	0
6	+ 0,50	+ 0,26	0	0
7	+ 0,44	+ 0,32		
8	+ 0,24	+ 0,27		
9	+ 0,10	+ 0,19		
$\sum_m \Gamma_1^{o-v'}$	+ 28 x 10 ⁻³		- 0,7 x 10 ⁻³	

Tableau 9 : Coefficients binaires ($\Gamma_1^{o-v'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\mathcal{E}^{o-v'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule HBr perturbée par l'argon à la température ambiante.

H Cl + H ₂ + 25 °C				
m	Fondamental		1er harmonique	
	$\Gamma_1^{0-1} (m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-1} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})	$\Gamma_1^{0-2} (m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{Amagat}}\right)$	$\epsilon^{0-2} (m) \times 10^2$ (Amagat^{-1})
- 6	+ 0,4	+ 0,07	0	0
- 5	+ 0,7	+ 0,08	0	0
- 4	+ 0,9	+ 0,08	0	0
- 3	+ 2,4	+ 0,20	0	0
- 2	+ 0,7	+ 0,06	- 3	- 0,12
- 1	- 4,2	- 0,66	- 12	- 0,76
1	- 4,4	- 0,64	- 12,5	- 0,77
2	+ 1,3	+ 0,11	- 5,5	- 0,18
3	+ 1,8	+ 0,12	0	0
4	+ 1,8	+ 0,13	0	0
5	+ 1,3	+ 0,11	0	0
6	+ 0,9	+ 0,11		
7	+ 0,5	+ 0,09		
$\sum_m \Gamma_1^{0-v'}$	+ 50 x 10 ⁻³		- 3,3 x 10 ⁻³	

Tableau 10 : Coefficients binaires ($\Gamma_1^{0-v'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\epsilon^{0-v'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule H Cl perturbée par l'hydrogène à la température ambiante.

m	HCl + N ₂ + 25 °C			
	Fondamental		1er harmonique	
	$\Gamma_1^{0-1} (m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\text{Amagat}} \right)$	$\epsilon^{0-1} (m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)	$\Gamma_1^{0-2} (m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\text{Amagat}} \right)$	$\epsilon^{0-2} (m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)
- 9	0	0		
- 8	0	0		
- 7	- 1	- 0,3		
- 6	- 3	- 0,5	- 15	- 1,2
- 5	- 5	- 0,6	- 18	- 1,0
- 4	- 11	- 1,0	- 32	- 1,3
- 3	- 14	- 1,1	- 41	- 1,5
- 2	- 13	- 1,2	- 46	- 1,9
- 1	- 10	- 1,5	- 35	- 2,3
1	- 14	- 1,9	- 40	- 2,5
2	- 17	- 1,4	- 65	- 2,2
3	- 19	- 1,2	- 75	- 2,1
4	- 14	- 1,0	- 66	- 1,9
5	- 8	- 0,6	- 39	- 1,4
6	- 3	- 0,4		
7	- 0,3	- 0,1		
8	0	0		
9	0	0		

Tableau 11 : Coefficients binaires ($\Gamma_1^{0-v'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\epsilon^{0-v'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule HCl perturbée par l'azote à la température ambiante.

m	HCl + CO + 25 °C			
	Fondamental		1er harmonique	
	$\Gamma_1^{0-1} (m) \times 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\Delta \text{magat}} \right)$	$\epsilon^{0-1} (m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)	$\Gamma_1^{0-2} (m) \times 10^4$ $\left(\frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\Delta \text{magat}} \right)$	$\epsilon^{0-2} (m) \times 10^2$ (Amagat ⁻¹)
- 6	- 5	- 0,9		
- 5	- 11	- 1,2	- 31	- 1,6
- 4	- 17	- 1,6	- 47	- 1,9
- 3	- 20	- 1,7	- 54	- 2,0
- 2	- 21	- 1,9	- 60	- 2,4
- 1	- 14	- 2,1	- 40	- 2,7
1	- 17	- 2,5	- 43	- 2,6
2	- 26	- 2,2	- 71	- 2,4
3	- 32	- 2,2	- 70	- 2,0
4	- 26	- 1,9	- 65	- 1,9
5	- 20	- 1,8	- 46	- 1,6
6	- 10	- 1,2		

Tableau 12 : Coefficients binaires ($\Gamma_1^{0-V'}$ (m)) et coefficients binaires réduits ($\epsilon^{0-V'}$ (m)) des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique de la molécule HCl perturbée par l'oxyde de carbone à la température ambiante.

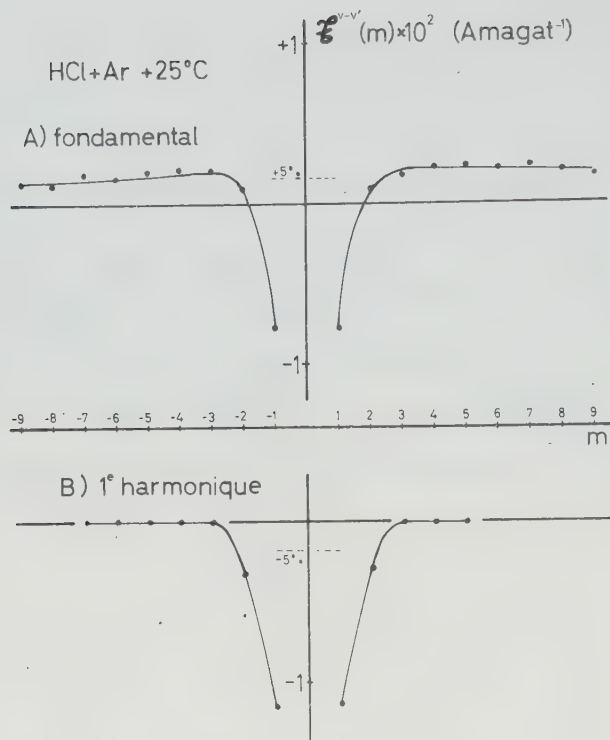


Figure 9 - Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe A) et du premier harmonique (courbe B) de HCl perturbé par l'argon à la température ambiante.

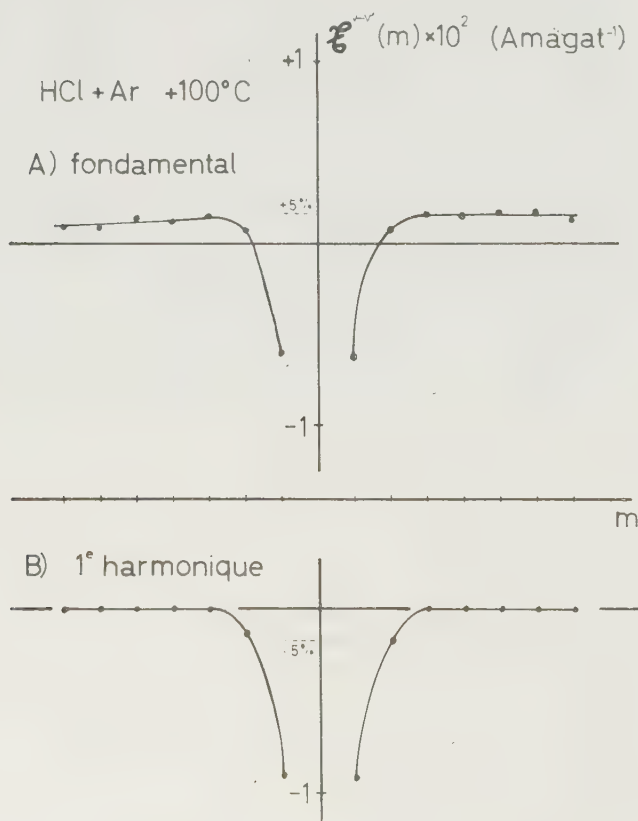


Figure 10 - Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe A) et du premier harmonique (courbe B) de HCl perturbé par l'argon à +100°C.

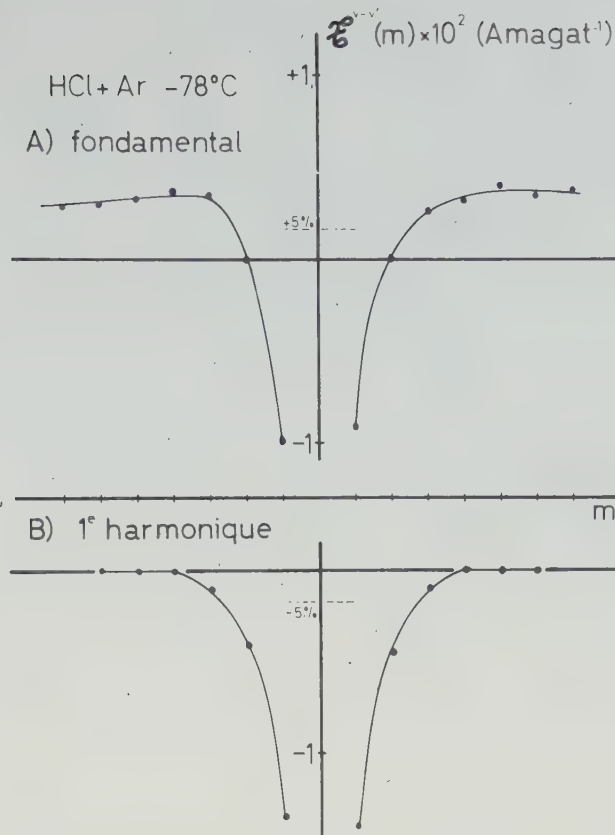


Figure 11 - Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe A) et du premier harmonique (courbe B) de HCl perturbé par l'argon à -78°C.

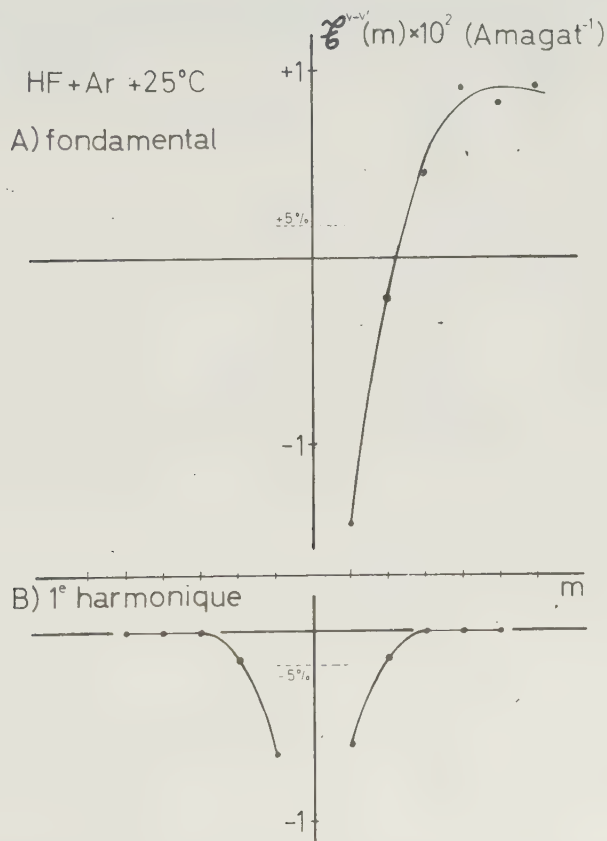


Figure 12 - Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe A) et du premier harmonique (courbe B) de HF perturbé par l'argon à la température ambiante.

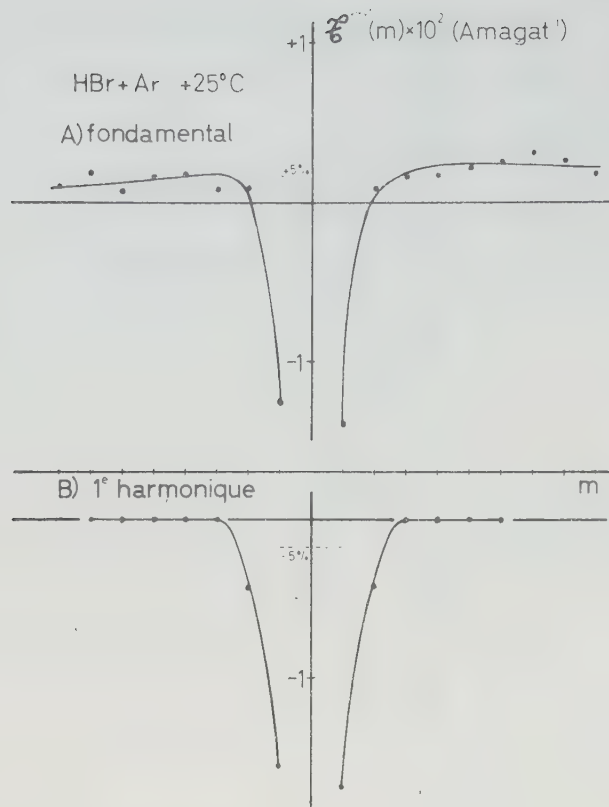


Figure 13 : Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe A) et du premier harmonique (courbe B) de HBr perturbé par l'argon à la température ambiante.

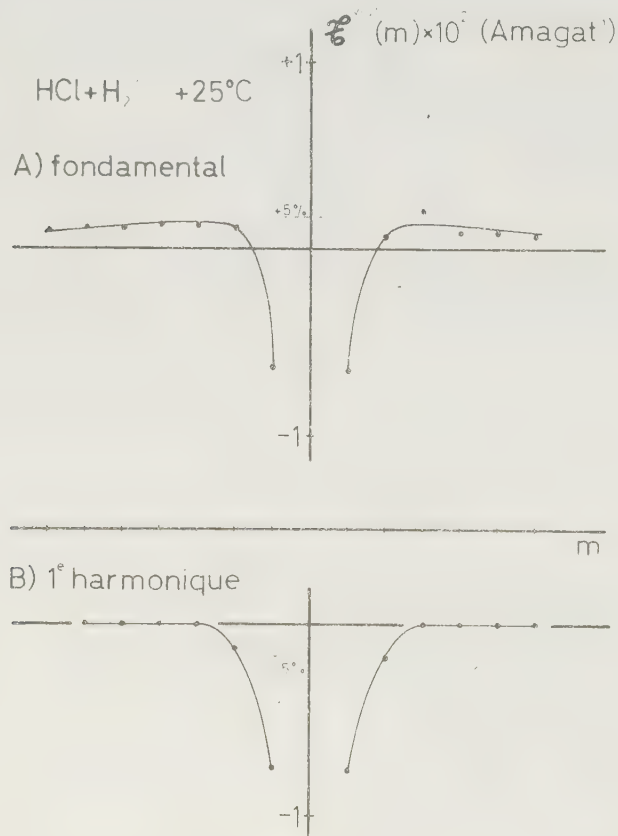


Figure 14 - Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe A) et du premier harmonique (courbe B) de HCl perturbé par l'hydrogène à la température ambiante.

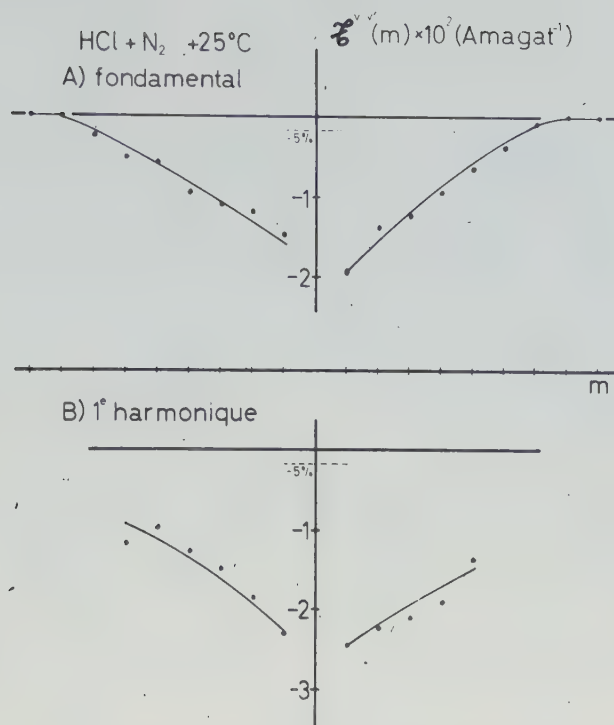


Figure 15 - Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe a) et du premier harmonique (courbe B) de HCl perturbé par l'azote à la température ambiante.

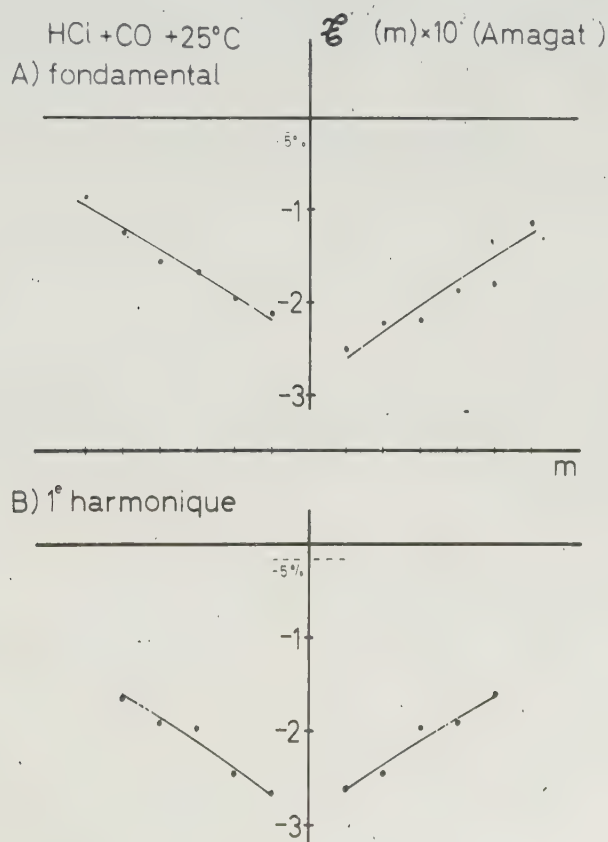


Figure 16 - Coefficients binaires réduits des raies du fondamental (courbe A) et du premier harmonique (courbe B) de HCl perturbé par CO à la température ambiante.

précédent). En effet, d'une part, cette somme ne donne que la variation d'intensité de la bande permise, tandis que le coefficient binaire de la bande totale comprend aussi la variation d'intensité de la bande induite et, d'autre part, ces mesures ont été faites dans deux intervalles différents de densité perturbatrice et il n'est pas certain que le mécanisme d'induction est le même dans ces deux domaines de densité.

Toutefois, on peut remarquer que cette somme est positive pour le fondamental et négative pour le premier harmonique. Pour les gaz perturbateurs Ar et H₂ le signe de la variation d'intensité est donc le même que celui déterminé aux densités perturbatrices élevées.

Par contre, les coefficients binaires des raies du fondamental et du premier harmonique de HCl perturbé par N₂ (Tableau 11) et par CO (Tableau 12) sont tous négatifs. Il en résulte que l'intensité de ces bandes permises diminue. Ceci est en accord avec les observations qualitatives faites à partir des résultats expérimentaux obtenus aux densités perturbatrices élevées où, d'après les figures 3 et 4, nous avons conclu que l'intensité de la bande permise diminue en fonction de la densité de CO. On observe d'ailleurs le même comportement de l'intensité de la bande du fondamental de HCl perturbé par N₂ (voir figures 5 et 7 de la référence 9).

Par ailleurs, nous avons aussi étudié les raies du fondamental, ainsi que celles du premier harmonique, de HCl perturbé par l'hélium à la température ambiante. Aucune des raies ne présente de variation d'intensité.

3) Profil et intensité de la bande induite centrale.

En plus des variations d'intensité des raies permanentes décrites dans le paragraphe précédent, on observe dans les spectres des bandes de vibration-rotation, une bande induite par la pression (2,7 à 9,38). Cette bande est, en général, déplacée vers les faibles nombres d'ondes par rapport à ν_0 , nombre d'ondes du centre de la bande, et se trouve donc sous la branche P de la bande permise. Elle est visible aux densités élevées du gaz

perturbateur lorsqu'elle est suffisamment intense pour se dégager de la bande permise (voir figures 1 à 4) et aux densités faibles du gaz perturbateur lorsque l'élargissement des raies de vibration-rotation est encore suffisamment faible pour permettre d'étudier l'absorption entre deux raies voisines. Nous décrivons ici une étude du profil, de la structure fine et de l'intensité de cette bande induite dans le cas des densités peu élevées du gaz perturbateur.

Les conditions expérimentales de cette étude sont les suivantes : spectromètre à résolution moyenne (largeur spectrale équivalente de la fente de $0,5$ à 1 cm^{-1}), cuve haute pression d'une longueur d'absorption de 100 cm et avec un cryostat permettant une variation de température de $+100$ à -196°C , pression du gaz actif de $0,1$ à $0,4 \text{ bar}$ et densité du gaz perturbateur comprise entre 2 et 20 Amagats dans la majorité des cas.

Avant de donner des résultats obtenus pour chaque mélange gazeux, nous voudrions faire ressortir quelques traits généraux de nos résultats:

a) Nous n'avons pas observé de bande induite pour la molécule active CO , ni dans le spectre du fondamental, ni dans celui du premier harmonique. Etant donné la similitude entre les molécules N_2 et CO , on peut supposer en première approximation que l'intensité de leurs bandes induites, par exemple, la bande induite de N_2 pur et la bande induite par N_2 dans la bande permise de CO , serait semblable. Or, pour la bande du fondamental induite dans N_2 pur, le coefficient binaire est $2,8 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^{-2}/\text{atm}}{\text{Amagat}}$ (8).

Ce coefficient est de l'ordre de 100 fois plus faible que ceux des molécules d'hydracide perturbées par l'argon (voir tableau 13). Nous n'aurions pas pu observer une bande induite avec une intensité aussi faible dans nos conditions expérimentales.

b) Dans les conditions expérimentales de cette étude, nous n'avons pas observé de bande induite dans les spectres du premier harmonique des molécules actives HF , HCl et HBr . Cette bande est observée aux densités élevées (voir figures 2 et 4) mais le rapport de l'intensité de la bande induite à celle de la bande permise semble être plus faible pour le premier harmonique que pour le

fondamental (voir figures 1 et 3). On voit, en effet, que pour la même densité de N_2 et de CO (environ 400 Amagats), la bande induite se dégage très nettement dans le spectre du fondamental et à peine dans le spectre du premier harmonique.

c) Nous n'avons pas observé de bande induite par les gaz perturbateurs légers : He, Ne et H_2 .

d) Les gaz perturbateurs sphériques (Ar, Kr, Xe et SF_6) donnent une bande induite dont une partie se trouve entre les raies de vibration-rotation P (1) et R (0) et cette partie de la bande comporte des structures fines.

e) Les gaz perturbateurs moins symétriques, c'est-à-dire des molécules qui possèdent un moment dipolaire ou quadrupolaire, donnent, en général, une bande induite plus large et plus déplacée par rapport à ν_0 et qui se trouve, de ce fait, cachée en grande partie par les raies de la branche P.

Les résultats expérimentaux concernent la bande induite dans la bande du fondamental de HF, de HCl et de HBr par les gaz perturbateurs : Ar, Kr, Xe, N_2 , O_2 , CO , NO , CO_2 et SF_6 ; HCl et HBr sont aussi utilisés comme gaz perturbateurs.

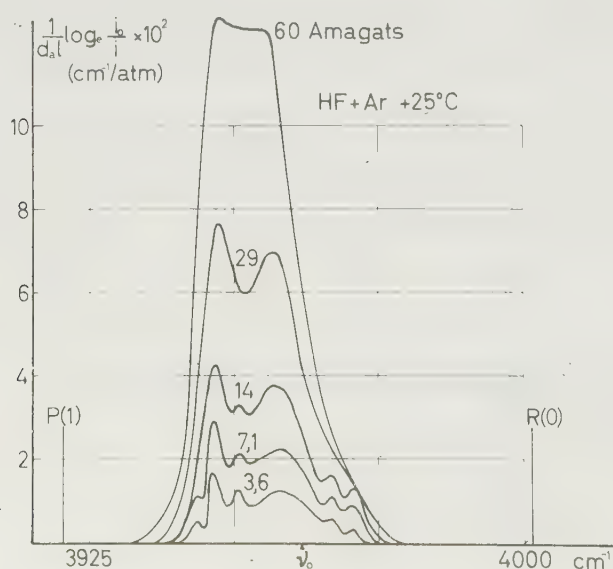


Figure 17 - Variation en fonction de la densité d'argon de la forme et de l'intensité de la bande induite dans le fondamental de HF à la température ambiante.

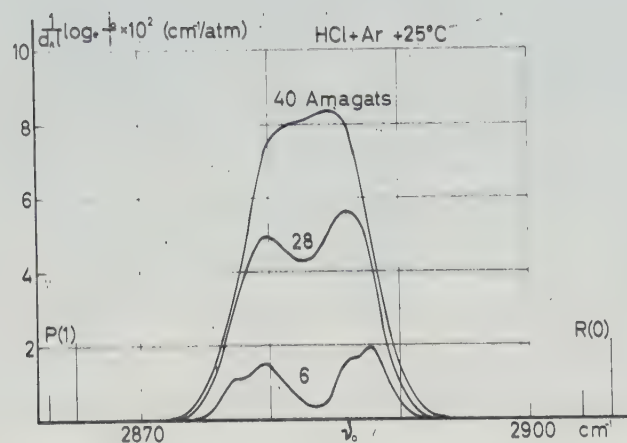


Figure 18 : Variation en fonction de la densité d'argon de la forme et de l'intensité de la bande induite dans le fondamental de HCl à la température ambiante.

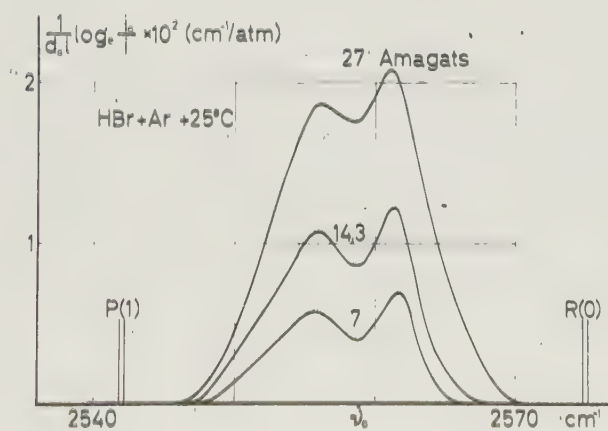


Figure 19 . - Variation en fonction de la densité d'argon de la forme et de l'intensité de la bande induite dans le fondamental de HBr à la température ambiante.

Les figures 17, 18 et 19 montrent la variation de l'intensité de la bande induite en fonction de la densité de l'argon. On remarquera qu'au fur et à mesure que la densité du gaz perturbateur augmente, les structures fines s'élargissent et tendent vers une enveloppe commune qui ne présente plus qu'un seul maximum aux densités élevées du gaz perturbateur.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, il n'a été possible de mesurer l'intensité de la bande induite que dans certains cas favorables, en particulier, avec l'argon comme gaz perturbateur. Dans ce cas la bande induite, ou au moins une partie de cette bande, se trouve dégagée des raies de vibration-rotation.

Dans le tableau 13, nous donnons le coefficient binaire de la bande induite par l'argon, ainsi que son intensité à 4 Amagats d'argon et à $+25^{\circ}\text{C}$. Celle-ci est à comparer à l'intensité initiale de la raie P (1) (dernière colonne du tableau 13). On remarquera qu'à la densité de 4 Amagats d'argon, la bande induite possède une intensité au moins trente fois plus faible que celle de la raie P (1). Signalons que les coefficients binaires de la bande induite par l'argon dans le fondamental de HCl (à $+25^{\circ}\text{C}$ et à -78°C) déterminée par SHARMA et TURRELL ⁽²¹⁾ à partir des spectres de RANK et al. ⁽⁷⁾ sont de l'ordre de 40 % plus grands que les nôtres.

Pour mesurer l'intensité de la bande, ainsi que pour représenter le spectre comme nous l'avons fait dans les figures 17 à 25, il est nécessaire de déterminer le fond d'absorption. Ceci a été fait de la manière suivante : le spectre à étudier est comparé à ceux obtenus avec les gaz perturbateurs He, Ne et H₂ qui ne donnent pas d'absorption induite et on prend comme fond d'absorption celui des spectres, obtenus avec ces gaz perturbateurs neutres, sur lequel les raies P (1) et R (0) ont le même profil que sur le spectre à étudier. Cette méthode suppose que l'élargissement des raies P (1) et R (0) est symétrique et identique pour tous les gaz perturbateurs. Cette hypothèse est probablement vraie pour de faibles densités du gaz perturbateur, mais ne le devient plus à partir d'une dizaine d'Amagats où on observe une dissymétrie variable avec les gaz perturbateurs dans l'élargissement de la

molécule	Coefficient binaire de la bande induite par l'argon en $\frac{\text{cm}^{-2}}{\text{atm}} \times 10^2$ Amagat			Intensité de la bande induite à 4 Amagat d'Argon et à + 25°C en $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$	Intensité de la raie P(1) à + 25°C en $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$
	+ 100°C	+ 25°C	- 78°C		
HF	4,2 $\pm$ 2,0	4,6	-	0,18	28,2
HCl	-	2,3	5,3	0,09	6,02 *
HBr	-	0,9	3,0	0,04	1,35 *
* La valeur donnée est la somme des intensités des deux composantes isotopiques de la raie P (1).					

Tableau 13 : Coefficient binaire de la bande induite par l'argon dans le fondamental de HF, de HCl et de HBr. Dans les deux colonnes à droite : l'intensité de la bande induite par 4 Amagat d'argon et l'intensité de la raie P(1) toutes les deux à + 25°C et en unités $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$.

	HF $\nu_0 = 3961,6$			HCl $\nu_0 = 2886,0$			HBr $\nu_0 = 2558,8$		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
1	3943,7	3939,8	3929,1	2877,6	2874,5	2871,1	2556	2555	2549
2	3946,5	3941,5	3934,5	2879,5	2876	2878,4	2561,5	2559,0	2550,6
3	3950,8	3944,8	3940,1	2886	2878	2881			2554,3
4	3958,2	3950,2	3945,6	2887,9	2884,2	2883			
5	3966,6	3953,5	3948,5						
6	3970,2								

Tableau 14 : Nombres d'ondes des structures fines de la bande induite par l'argon, par le krypton et par le xénon dans le fondamental de HF, de HCl et de HBr. A gauche du tableau se trouve le numéro de repère de chaque composante (voir figures 20, 21 et 22).

raie (39). Cependant, il a été établi que l'élargissement se fait surtout du côté des nombres d'ondes faibles de la raie et que c'est justement le côté des grands nombres d'ondes de la raie P(1) qui nous intéresse pour déterminer le fond d'absorption. Dans les figures 20, 21 et 22, le spectre de la bande induite par le xénon est reproduit en trait interrompu dans les environs de la raie P (1) où il a été particulièrement difficile de déterminer le fond avec précision.

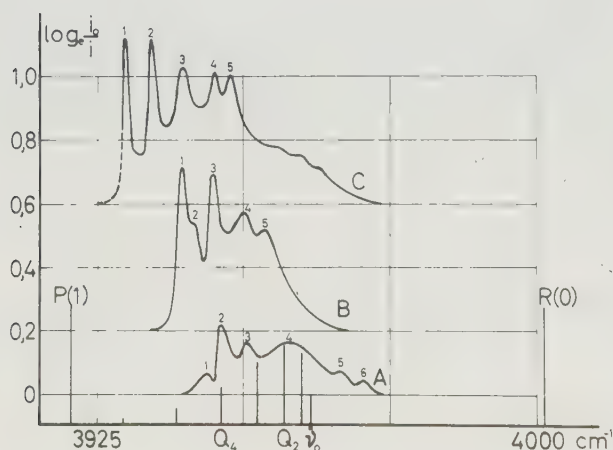


Figure 20 - Bande induite dans le fondamental de HF à la température ambiante : (A) par l'argon à 3,6 Amagats, (B) par le krypton à 3,6 Amagats et (C) par le xénon à 3,4 Amagats. Chaque composante est repérée par un numéro qui est reporté dans le tableau 14 où l'on trouve le nombre d'ondes correspondant.

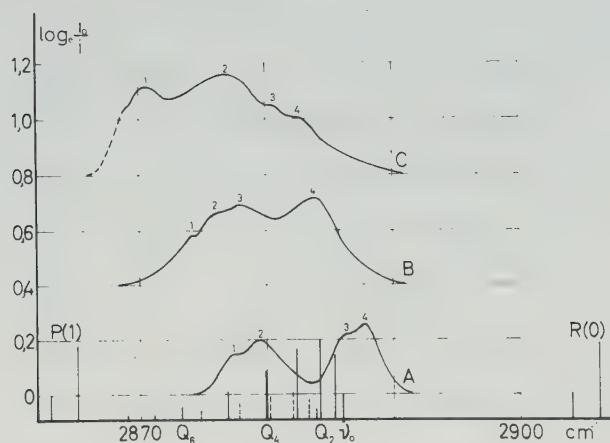


Figure 21 - Bande induite dans le fondamental de HCl à la température -78°C : (A) par l'argon à 2,8 Amagats, (B) par le krypton à 2 bars et (C) par le xénon à un bar.

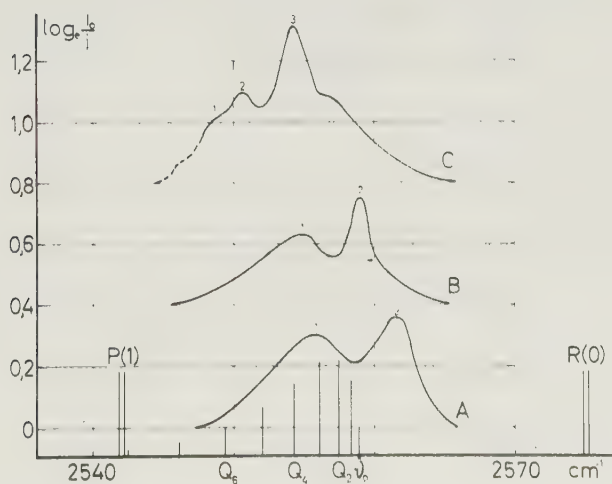


Figure 22 - Bande induite dans le fondamental de HBr à la température -78°C : (A) par l'argon à 4 Amagats, (B) par le krypton à 2 bars et (C) par le xénon à un bar.

Sur les figures 20, 21 et 22, nous avons groupé des bandes induites dans les spectres des trois molécules actives HF, HCl et HBr, observées avec les trois gaz perturbateurs Ar, Kr et Xe. Chaque composante de la bande induite est repérée par un numéro qui est reporté dans le tableau 14 où l'on trouve le nombre d'ondes correspondant. En bas de chaque figure, ainsi que sur les figures 23, 24 et 25, nous avons représenté les raies hypothétiques de la branche Q de la molécule d'hydracide, dont les nombres d'ondes ont été calculés en supposant que, dans la molécule non-perturbée, la règle de sélection $\Delta J = 0$ est permise. (Pour la molécule HCl, les deux branches Q correspondant aux deux isotopes du chlore sont représentées ; celle de HCl^{35} en trait plein et celle de HCl^{37} en trait interrompu). La hauteur de chaque raie Q_J indique son intensité par rapport à Q_0 à la température donnée (+ 25°C pour HF et -78°C pour HCl et pour HBr), alors que les traits P (1) et R (0) indiquent seulement l'emplacement de ces deux raies et nullement leurs intensités.

(On remarquera dans les légendes des figures que nous donnons, tantôt la densité en Amagats du gaz perturbateur, tantôt sa pression en bars. Nous ne connaissons pas les équations d'état de certains de ces gaz à basse température et, ne voulant pas donner une valeur de densité trop approximative, nous nous sommes contentés d'indiquer la pression et la température mesurées).

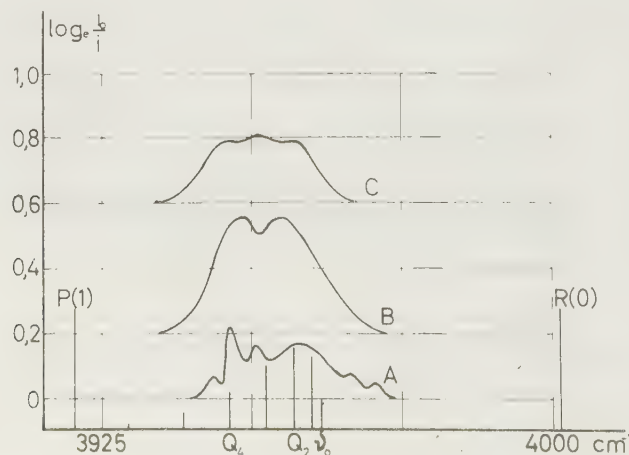


Figure 23 - Bande induite dans le fondamental de HF à la température ambiante : (A) par l'argon à 3,6 Amagats, (B) par SF₆ à 2,8 bars et (C) par O₂ à 20 Amagats.

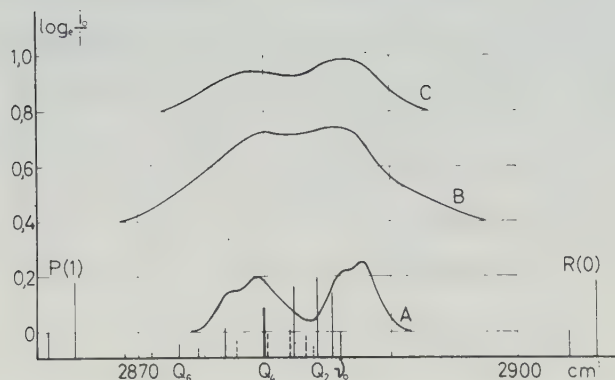


Figure 24 - Bande induite dans le fondamental de HCl : (A) par l'argon à 2,8 Amagats et -78°C , (B) par SF_6 à 2 bars et $+25^{\circ}\text{C}$ et (C) par O_2 à 8,2 Amagats et -78°C .

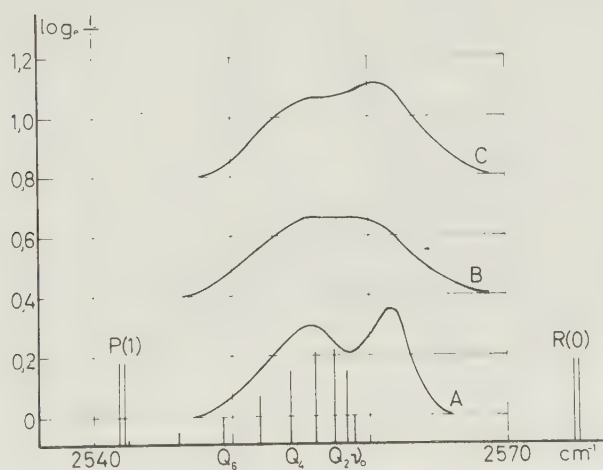


Figure 25 - Bande induite dans le fondamental de HBr : (A) par l'argon à 4 Amagats et -78°C , (B) par SF_6 à 2 bars et $+25^{\circ}\text{C}$ et (C) par O_2 à 12 Amagats et -78°C .

Dans les figures 23, 24 et 25, nous donnons les bandes induites dans les spectres de HF, de HCl et de HBr par les perturbateurs SF₆ et O₂, ainsi que la bande induite par l'argon (à titre de comparaison). On voit que la molécule sphérique SF₆ donne une bande induite semblable à celle obtenue avec l'argon quoique plus intense. La molécule d'oxygène conduit à une bande induite dont l'intensité est faible par rapport à celle de la bande induite par l'argon. D'après les résultats aux densités élevées de COULON (8), la bande induite par O₂ est au moins aussi intense que celle induite par l'argon. Nous ne pouvons expliquer ce comportement assez particulier de la molécule d'oxygène. On pourrait s'attendre à observer une bande induite assez intense, car la polarisabilité de l'oxygène est comparable à celle de l'argon et, de plus, la molécule d'oxygène a un moment quadrupolaire important. Les forces intermoléculaires agissant entre une molécule d'hydracide et une molécule d'oxygène devraient alors être plus grandes que celles du couple HCl + Ar.

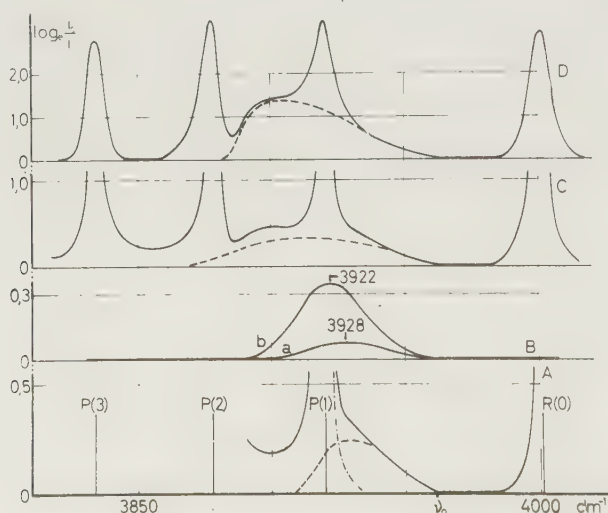


Figure 26 - Bande induite dans le fondamental de HF : (A) par N₂ à 3,6 Amagats et +25°C, (B) par N₂ à -85°C : (a) 86 Amagats et (b) 188 Amagats, (C) par CO₂ à 3,5 Amagats et +25°C et (D) par CO₂ à 7,4 Amagats et -35°C. Dans le spectre (A), l'aile de P(1) (courbe en trait mixte) a été tracée symétriquement par rapport à l'aile du côté des nombres d'ondes faibles de R(0). La bande induite (courbe en trait interrompu) est déduite par soustraction. Dans les spectres (C) et (D), la forme approximative de la bande induite est indiquée par les courbes en trait interrompu.

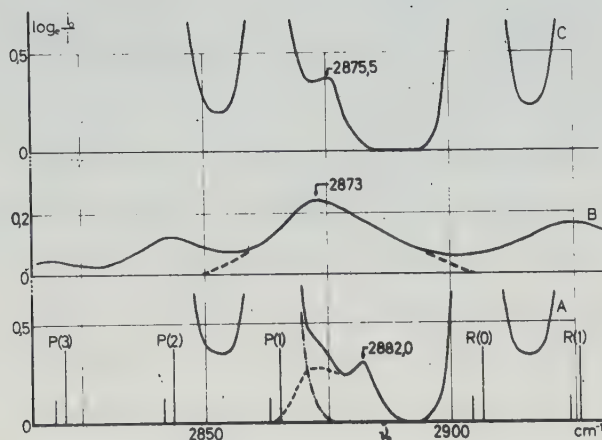


Figure 27 - Bande induite dans le fondamental de HCl : (A) par N_2 à 4 Amagats et $-78^\circ C$, (B) par N_2 à 13 bars et $-164^\circ C$ (à peu près la tension de vapeur saturante de N_2) et (C) par CO_2 à 2 Amagats et $+25^\circ C$.

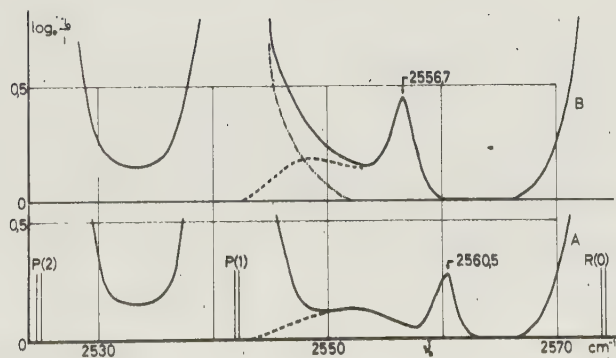


Figure 28 - Bande induite dans le fondamental de HBr : (A) par N_2 à 5,6 Amagats et $-78^\circ C$ et (B) par CO_2 à 2 Amagats et $+25^\circ C$.

Dans les figures 26, 27 et 28 sont représentées les bandes induites par N_2 et par CO_2 dans les spectres des trois gaz actifs. Les deux molécules N_2 et CO_2 possèdent chacune un moment quadripolaire, mais pas de moment dipolaire, et les bandes induites par ces deux molécules ont un profil assez semblable. Dans le spectre de la molécule HF perturbée par N_2 (spectre A de la figure 26), on observe une forte dissymétrie du côté des grands nombres d'ondes de la raie P (1). En supposant un profil identique pour P (1) et R (0) (indiqué par la courbe en trait mixte), on peut en déduire, d'une manière approchée, la forme de la bande induite que nous donnons par la courbe en trait interrompu. Il est à remarquer que la bande induite pourrait avoir d'autres composantes qui se trouveraient à l'emplacement des raies de vibration-rotation ou pourrait même s'étaler sur plusieurs de ces raies. Il n'a pas été possible de déceler de telles composantes dans les conditions expérimentales de cette étude.

La bande induite a une intensité tellement sensible à la température qu'il est possible, en opérant à une température suffisamment basse, de la rendre plus intense que les raies de vibration-rotation, tout au moins avec certains perturbateurs comme N_2 , CO et CO_2 . Le spectre B de la figure 26 illustre ce fait. Il correspond à une température ($-85^\circ C$) telle que la densité du gaz actif devient extrêmement faible et que, par suite, les raies de vibration-rotation ne sont plus observables. (Une grande partie du gaz actif s'est condensée en liquide en dehors du faisceau lumineux). Malgré cela, on observe parfaitement la bande induite dont on peut ainsi étudier le profil sans être gêné par la bande permise de la molécule active. Il a fallu pourtant utiliser une densité perturbatrice relativement élevée, ce qui explique probablement le manque de structures fines de la bande induite. On voit, sur le même spectre, que l'intensité de cette bande augmente et que son maximum se déplace vers les nombres d'ondes plus faibles en fonction de la densité perturbatrice, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux sur la bande induite aux densités perturbatrices élevées (2,8,9). Le spectre D de la figure 26

montre cet effet à un stade intermédiaire où les raies de vibration-rotation sont toujours visibles, quoique fortement diminuées en intensité, et où la bande induite a une intensité comparable à celles des raies de vibration-rotation.

Dans la figure 27, on voit le même effet dans le mélange $\text{HCl} + \text{N}_2$. On remarquera, dans le spectre B, que la raie R (0) n'est plus visible. Nous en déduisons que l'intensité de la raie P (1) sera aussi fortement diminuée. La bande large qui se trouve à 2873 cm^{-1} est donc une bande induite.

Dans le spectre du mélange $\text{HCl} + \text{CO}_2$ (spectre C de la figure 27), nous n'avons pas pu déduire la forme de la bande induite. S'il y a une deuxième composante comme pour la bande induite par N_2 (spectre A), elle se trouverait juste sous la raie P (1) et il serait donc impossible de la mettre en évidence. Nous ne pouvons pas non plus l'observer seule, non accompagnée des raies de vibration-rotation, en diminuant la température, car CO_2 se condense à une température plus élevée que HCl , d'où, impossibilité de maintenir dans la phase gazeuse une densité perturbatrice suffisamment élevée pour faire apparaître la bande induite.

Dans la figure 28, on remarquera que la composante fine à $2560,5 \text{ cm}^{-1}$ de la bande induite par N_2 dans le fondamental de HBr , se trouve du côté des grands nombres d'ondes par rapport à ν_0 .

Dans les figures 29, 30 et 31 sont représentées les bandes induites par des gaz perturbateurs polaires. La figure 29 montre la bande induite dans le fondamental de HF par CO à $+25^\circ\text{C}$ et à -15°C . On voit, comme dans les mélanges $\text{HF} + \text{N}_2$ et $\text{HF} + \text{CO}_2$, qu'il est possible d'observer la bande induite seule, non accompagnée des raies de vibration-rotation, en diminuant la température (spectre B). Dans le spectre A, il y a une bande d'absorption du côté des grands nombres d'ondes de la raie R (0). Cette bande ne peut pas être une impureté de CO , puisqu'elle n'est pas observée dans le spectre B. Elle n'est pas due non plus à une impureté de HF , puisqu'elle n'est pas observée avec d'autres mélanges (voir figures précédentes). Il semble donc que cette composante corresponde bien à une structure de la bande induite par CO . Nous ne

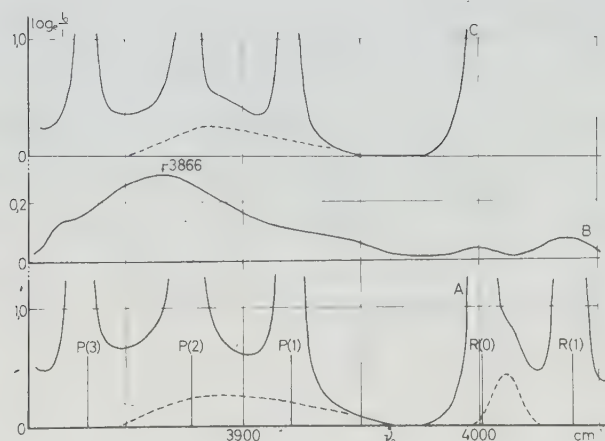


Figure 29 - Bande induite dans le fondamental de HF : (A) par CO à 6 Amagats et $+25^{\circ}\text{C}$, (B) par CO à 74 Amagats et -15°C et (c) par HCl à un bar et $+25^{\circ}\text{C}$.

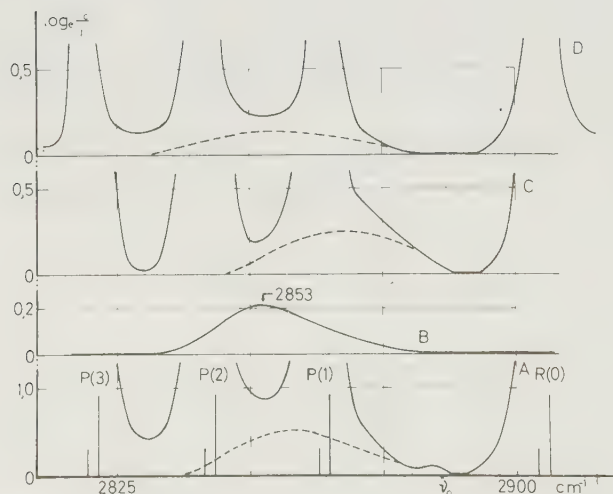


Figure 30 - Bande induite dans le fondamental de HCl : (A) par CO à 7,2 Amagats et -78°C , (B) par CO à 7 bars et -170°C (à peu près la tension de vapeur saturante de CO), (C) par NO à 2 bars et -78°C et (D) par HBr à 0,4 bar et -78°C .

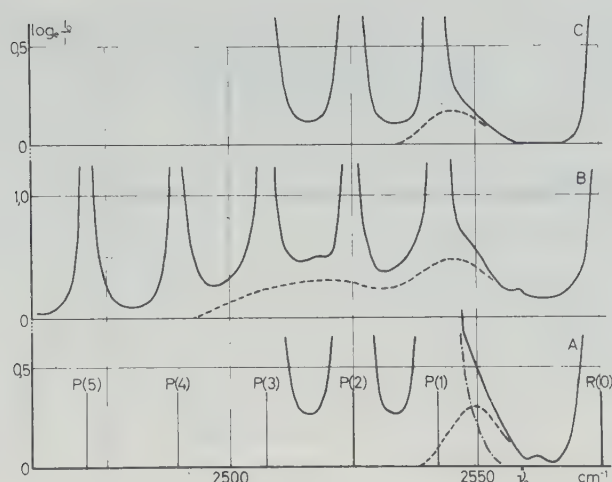


Figure 31 - Bande induite dans le fondamental de HBr : (A) par CO à 5,6 Amagats et -78°C , (B) par HCl à un bar et -78°C et (C) par HBr lui-même à 0,5 bar et $+25^{\circ}\text{C}$.

pouvons pas pourtant expliquer la diminution si rapide de son intensité en fonction de la température : elle n'est plus visible dans le spectre B.

La forme de la bande induite, indiquée par la courbe en trait interrompu dans les différents spectres des figures 29, 30 et 31, est évidemment très approximative; en particulier, l'emplacement du maximum de la bande est très imprécis. On peut, cependant, affirmer que la bande induite par HCl dans le fondamental de HBr (spectre B de la figure 31) possède bien la forme indiquée; une bande avec deux composantes larges.

On remarquera, dans les figures 30 et 31, des bandes d'absorption faibles qui se trouvent près de ν_0 dans les mélanges HCl+CO, HBr+CO et HBr+HCl. Pour ce dernier, il y a aussi une bande faible entre les raies P (2) et P (3). Ces bandes ne sont visibles qu'aux densités perturbatrices faibles parce qu'elles s'élargissent rapidement en fonction de la densité du gaz perturbateur.

CHAPITRE II - ESSAI THEORIQUE

A - RAPPEL DE QUELQUES ESSAIS THEORIQUES ANTERIEURS -

Dans ce chapitre, nous essayerons de développer une interprétation de certains de nos résultats expérimentaux en tenant compte des essais théoriques antérieurs concernant, d'une part, les interactions moléculaires et, d'autre part, l'effet de la pression sur l'intensité des bandes de vibration-rotation. Nous rappellerons ici l'essentiel de ces essais théoriques.

1) Interactions entre molécules simples

a) Non-coïncidence du centre de masse et du centre de charge de la molécule active.

HERMAN ⁽¹³⁾ d'une part et, indépendamment, LE MEN ⁽²⁴⁾ d'autre part ont attiré l'attention sur le fait que, dans une molécule d'hydracide, le centre de gravité des charges ne coïncide pas avec le centre de gravité des masses. Or les forces intermoléculaires agissent entre les centres de gravité des charges, tandis que les mouvements de vibration et de rotation d'une molécule ont pour seul point de référence le centre de gravité des masses. Il faut donc transformer les expressions pour les forces intermoléculaires dans un système de coordonnées dont l'origine est le centre de gravité des masses de la molécule d'hydracide. Cette transformation fait apparaître dans la partie anisotrope du potentiel d'interaction un terme en $\cos\theta/R^7$ où θ est l'angle entre l'axe intermoléculaire R (centre de masse de la molécule d'hydracide - centre de charge de la molécule perturbatrice) et l'axe internucléaire de la molécule d'hydracide. L'importance de ce terme dans les modifications des spectres de vibration-rotation a été signalé par GALATRY ^(17,40).

Signalons que, dans une théorie sur les forces de dispersion à longue portée, BUCKINGHAM ⁽⁴¹⁾ a trouvé que ce terme serait plutôt de la forme $\cos^3\theta/R^7$. Toutefois, étant donné la similarité des fonctions $\cos^3\theta$ et $\cos\theta$, la perturbation

spectrale due au $\cos^3 \theta$ et celle due au $\cos \theta$ seraient sûrement très semblables.

HERMAN ⁽⁴²⁾ a calculé la distance de séparation entre le centre de gravité des masses et le centre de gravité des charges de la molécule HCl par deux méthodes différentes. Dans la première, il a calculé la dépendance angulaire de l'énergie de polarisation de HCl dans un champ électrique non-homogène. Ceci permet de déterminer la valeur intrinsèque de cette distance de séparation pour la molécule HCl. Il a trouvé une valeur de 0.113 Å. Dans la deuxième méthode, il a calculé la dépendance angulaire des forces de dispersion à longue portée pour un couple de choc. Il a trouvé que la distance de séparation dépend légèrement de la nature de la molécule perturbatrice, étant de 0.109 Å pour HCl+Ar et de 0.098 Å pour HCl+He.

b) Complexes moléculaires

L'existence des complexes moléculaires, dits molécules de VAN DER WAALS, a été proposée depuis longtemps, en particulier, comme centres de nucléation lors de la liquéfaction d'un gaz ^(43,44). HIRSCHFELDER ⁽⁴⁵⁾ a suggéré que les complexes pourraient aussi intervenir dans le comportement des spectres des molécules comprimées.

BERNADES et PRIMAKOFF ⁽⁴⁶⁾, STOGRYN et HIRSCHFELDER ⁽⁴⁷⁾ et BRATOZ ⁽²³⁾ ont calculé la concentration des complexes moléculaires en fonction de la densité et de la température du gaz. La concentration des complexes est déterminée par la constante d'équilibre régissant la réaction $A+P \rightleftharpoons A \cdots P$. Cette constante peut être calculée à partir des fonctions de répartition des trois composés de la réaction.

STOGRYN et HIRSCHFELDER ont calculé cette constante d'après les expressions pour la fonction de répartition de HILL ⁽⁴⁴⁾. Dans son calcul, HILL a supposé que toute énergie de liaison du complexe est possible. La fonction de répartition est alors proportionnelle à l'intégrale dans l'espace de phase de la fonction $\exp \left(\frac{-U-V(R)}{kT} \right)$, où U est l'énergie cinétique relative du complexe et V(R) est le potentiel d'interaction. La condition

de formation d'un complexe est : $U+V(R) < 0$ et l'intégrale s'étend sur toutes les valeurs de R pour lesquelles cette condition est remplie.

Par contre, BERNADES et PRIMAKOFF et BRATOZ ont tenu compte du fait que le complexe moléculaire possède des niveaux de vibration-rotation. De ce fait, toute énergie de liaison n'est pas possible et la fonction de répartition devient proportionnelle plutôt à la sommation sur tous les niveaux liés du complexe de la fonction $\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)$, où E_i est l'énergie totale du complexe se trouvant dans le niveau i de vibration-rotation. BRATOZ a, en plus, été amené à proposer deux expressions pour la constante d'équilibre suivant que l'énergie de dissociation du complexe est petite ou grande par rapport à l'énergie thermique moyenne. Pour les complexes formés d'une molécule d'hydracide et un atome de gaz rare, les valeurs de la constante d'équilibre calculées par BRATOZ sont légèrement supérieures (de 10 à 20 % environ) à celles calculées à partir des données de STOGRYN et HIRSCHFELDER.

L'existence de quelques complexes moléculaires a été mise en évidence par des études spectroscopiques. Citons les travaux de SMITH ⁽⁴⁸⁾ et de HERGET et al. ⁽⁴⁹⁾ sur $(HF)_2$, de RANK et al. ⁽⁵⁰⁾ sur $(HCl)_2$, de SHARDANAND ⁽⁵¹⁾ sur $(Xe)_2$, de BLICKENSBERGER et EWING ⁽⁵²⁾ sur $(O_2)_2$, de WATANABE et WELSH ⁽⁵³⁾ sur $(H_2)_2$ et de KUDIAN et al. ⁽⁵⁴⁾ sur $H_2 \dots Ar$, $H_2 \dots N_2$ et $H_2 \dots CO$. Dans ces deux dernières études, on a observé des structures fines dues aux niveaux liés de rotation du complexe. L'énergie de ces niveaux liés, ainsi que les fréquences des composantes de la structure fine, ont été déterminées théoriquement par GORDON et CASHION ⁽⁵⁵⁾ pour $(H_2)_2$ et par CASHION ⁽⁵⁶⁾ pour $H_2 \dots Ar$. L'accord entre les fréquences expérimentales et théoriques est très satisfaisant. On a pu alors déterminer la constante de rotation du niveau de rotation de base du complexe et, par suite, la distance de liaison moyenne entre les deux partenaires du complexe. Pour le complexe $H_2 \dots Ar$, ⁽⁵⁴⁾ on a ainsi trouvé : $B_0 = 0,547 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4,00 \text{ \AA}$.

Par ailleurs, LECKENBY et ROBBINS ⁽⁵⁷⁾ et, plus récemment,

MILNE et GREENE (58) ont observé ces complexes et mesuré leur concentration par une étude de spectrométrie de masse. Pour les gaz rares, leurs mesures de la concentration des complexes et de sa variation en fonction de la température suivent de près les prévisions théoriques de STOGRYN et HIRSCHFELDER. Par contre, la concentration des complexes dans les gaz diatomiques ou triatomiques s'avère nettement plus faible que celle prévue théoriquement.

BRATOZ (23) a traité théoriquement le problème des complexes moléculaires composés d'une molécule d'hydracide et d'un atome de gaz rare. Selon l'importance de la partie anisotrope du potentiel d'interaction, il a proposé différentes formes du couplage entre le moment angulaire de la molécule d'hydracide et celui du complexe, par analogie avec les phénomènes du couplage de HUND dans les molécules diatomiques. Pour chacune de ces différentes formes du couplage, il a résolu l'équation de SCHROEDINGER et déterminé la forme générale des fonctions d'onde et les énergies de vibration et de rotation du complexe, ainsi que les règles de sélection des transitions vibrationnelles et rotationnelles possibles au sein du complexe. L'étude de BRATOZ prévoit certaines des modifications observées dans les spectres de vibration-rotation des molécules d'hydracide perturbées par des gaz rares, mais, jusqu'ici, aucun calcul numérique détaillé sur le profil spectral n'a été fait à partir des prévisions de cette étude.

2) Effet de pression sur l'intensité de la bande du fondamental.

Tous les essais théoriques sur la variation, due à la pression, de l'intensité sont basés sur deux hypothèses fondamentales. Premièrement, on suppose que les mouvements de translation des molécules du mélange gazeux sont décrits par la mécanique classique et que ces mouvements sont suffisamment lents pour ne pas avoir d'effet sur la description par la mécanique quantique des mouvements internes des molécules. Deuxièmement, on décrit l'état du mélange statistiquement,

c'est-à-dire que l'on fait une statistique sur toutes les configurations d'interaction des molécules réalisées par les mouvements de translation de ces molécules. Ces deux hypothèses serviront aussi de base à notre essai théorique.

a) Bande totale.

GALATRY (17) a été le premier à tenter une interprétation de l'effet de la pression sur l'intensité d'une bande permise de vibration-rotation. A l'époque de son travail, il n'existait que des résultats expérimentaux sur la bande du fondamental qui montre une variation nulle ou positive de son intensité. GALATRY a attribué cette exaltation de l'intensité au moment dipolaire induit au cours d'un choc. En négligeant la quantification des degrés de liberté pour l'orientation de la molécule active, il a montré que le coefficient binaire de la bande permise est proportionnel à la différence entre le carré du moment dipolaire total du couple de choc et le carré du moment dipolaire de la molécule active seule. En déterminant cette différence pour une configuration donnée des coordonnées de translation et en prenant ensuite les moyennes pondérées sur ces coordonnées (hypothèse statistique), il a calculé l'augmentation de l'intensité dans le fondamental qu'il a trouvée d'un ordre de grandeur plus faible que celle observée expérimentalement.

Cette théorie, qui était la première consacrée à l'interprétation du phénomène, a été formulée à une époque où la notion du complexe moléculaire et celle de la non-coïncidence du centre de masse et du centre de charge n'étaient pas encore dégagées des résultats expérimentaux. GALATRY n'a donc pas pris en considération ces deux effets dans cette étude.

VU (9) a été le premier à tenir compte des complexes moléculaires dans le calcul du coefficient binaire de la bande du fondamental. Il a supposé qu'il y a blocage complet de la molécule active au sein du complexe et alignement de l'axe internucléaire de cette molécule sur l'axe intermoléculaire du complexe. Pour cette configuration et une distance fixe de liaison des deux partenaires du complexe égale à la distance du

minimum du potentiel de LENNARD-JONES, il a calculé la contribution des complexes au coefficient binaire de la bande du fondamental. Cette contribution est assez importante et permet de rendre compte des valeurs expérimentales.

Les essais théoriques de GALATRY et de VU ne prévoient qu'une augmentation de l'intensité. Ceci provient du fait que, dans la détermination de la probabilité de transition de la molécule active en interaction avec une molécule perturbatrice, ils ont négligé l'effet de la perturbation sur les fonctions d'onde de rotation de la molécule active. Il en résulte que cette probabilité de transition est donnée simplement par le carré du moment dipolaire du couple de molécules en interaction. Etant donné que le moment dipolaire induit par l'interaction est en phase avec le moment dipolaire permanent de la molécule active, le moment dipolaire total du couple de choc est plus grand que celui de la molécule active seule et la différence des carrés de ces deux moments dipolaires et, par conséquent, le coefficient binaire sont nécessairement positifs. Nous avons vérifié d'ailleurs que, si l'on utilise les fonctions d'onde déterminées par un calcul de perturbation du premier ordre, le coefficient binaire reste positif pour toutes les raies de vibration-rotation. Or nous avons observé des coefficients binaires négatifs (diminution d'intensité par effet de pression) pour les bandes du premier et du deuxième harmonique, ainsi que pour certaines raies du fondamental et du premier harmonique. Il est alors évident que ces essais théoriques précédents ne seront pas satisfaisants pour l'explication de nos résultats expérimentaux.

Par ailleurs, ATWOOD et VU ⁽²⁸⁾ ont suggéré que l'interaction de vibration-rotation, qui est plus importante dans les harmoniques que dans le fondamental, pourrait jouer un rôle dans la diminution d'intensité des bandes harmoniques, mais cette suggestion ne semble pas pouvoir être retenue.

ROBERT ⁽¹⁹⁾ a récemment calculé le profil et l'intensité de la bande du fondamental d'une molécule diatomique polaire en solution dans un liquide composé de molécules sphériques, en utilisant pour la description de l'état du liquide un modèle de

cage. A première vue, ceci paraît éloigné du cas qui nous intéresse ici, c'est-à-dire des interactions moléculaires dans un milieu gazeux. Cependant, ROBERT a montré que les interactions que subit la molécule polaire solutée sont telles que la perturbation principale provient d'une seule molécule de la cage, celle qui est la plus proche voisine de la molécule solutée. L'effet des autres molécules de la cage est faible par rapport à la perturbation due à la plus proche voisine. Cette perturbation principale correspond alors à l'interaction due aux chocs binaires ayant lieu dans la phase gazeuse. Le développement théorique de ROBERT peut donc s'adapter aux interactions en phase gazeuse.

Pour déterminer l'intensité de la bande, ROBERT a calculé les éléments de matrice du moment dipolaire permanent de la molécule diatomique polaire, en utilisant les fonctions d'onde d'orientation déterminées par la théorie des grosses perturbations ⁽⁵⁹⁾; on considère ici, dans le calcul de la perturbation, uniquement le terme en $\cos \theta$ décrit par HERMAN et par LE MEN (voir ci-dessus). Il se trouve que les éléments de matrice correspondants sont dans certains cas plus petits que les éléments de matrice du moment dipolaire de la molécule polaire à l'état non-perturbé. La différence des carrés de ces deux éléments de matrice et, par conséquent, le coefficient binaire peuvent donc être négatifs.

b) Bande induite centrale.

TURRELL (20) a essayé d'interpréter l'origine et l'intensité de la bande induite centrale. Il a décrit l'interaction moléculaire (molécule d'hydracide + atome de gaz rare) comme celle d'une molécule triatomique. Il a fait remarquer qu'à cause de la rotation rapide de la molécule d'hydracide par rapport à la rotation très lente de la molécule triatomique, le couplage du moment angulaire de la molécule active avec celui de la molécule triatomique est très faible. Les termes de l'hamiltonien d'interaction dus à ce couplage sont donc négligeables. Il en résulte que les seules transitions de vibration-

rotation qui puissent contribuer à la bande induite sont celles de la branche Q ($\Delta J = 0$) normalement interdite et que seuls les termes du potentiel d'interaction qui rendent permises ces transitions, contribueront à l'intensité de la bande induite. Dans l'expression du moment dipolaire du couple de choc, il a donc tenu compte des termes dûs à l'induction quadrupolaire et aux forces de recouvrement (celles-ci par analogie avec le calcul de VAN KRANENDONK ⁽⁶⁰⁾). Il a montré que la contribution du terme dû aux forces de recouvrement à l'intensité de la bande induite est très faible.

Tenant compte des conclusions de l'étude précédente, SHARMA et TURRELL ⁽²¹⁾ ont essayé d'améliorer ce modèle en utilisant, pour la détermination des éléments de matrice du moment dipolaire du couple, les fonctions d'onde de rotation calculées par la théorie des perturbations jusqu'au premier ordre. Les calculs numériques de ce dernier essai théorique sont en accord avec les mesures expérimentales du coefficient binaire de la bande induite faites par SHARMA et TURRELL à partir des spectres de cette bande obtenus par RANK et al. ⁽⁷⁾. Cependant, ces deux essais théoriques ne semblent pas pouvoir rendre compte des structures fines de la bande induite.

Il faut remarquer que, dans ces deux essais théoriques sur l'intensité de la bande induite, les auteurs n'ont pas pris en considération les deux effets exposés plus haut et dûs à la non-coïncidence du centre de masse et du centre de charge de la molécule active et aux complexes moléculaires.

B - COEFFICIENT BINAIRE AUX DENSITES PERTURBATRICES PEU ELEVEES

La gamme de densité du gaz perturbateur de nos études expérimentales s'étend des faibles densités jusqu'aux densités voisines de celle du gaz liquéfié. Il serait difficile de développer une description réaliste des interactions moléculaires valable pour toute cette gamme de densité. En particulier, dans la région des densités moyennes (100 à 400 Amagats), il est difficile de décrire l'état du milieu puisqu'il ne serait probablement pas valable de considérer seulement les interactions du type

binaire et il serait également peu probable que l'on puisse utiliser un modèle du type cristallin semi-rigide.

Par ailleurs, comme il a été dit plus haut, ROBERT (19) a développé une théorie applicable aux densités élevées (liquide ou phase gazeuse fortement comprimée) qui rend bien compte des modifications des spectres de vibration-rotation d'une molécule diatomique polaire dissoute dans un liquide composé de molécules sphériques.

Nous nous contenterons alors, dans ce chapitre, d'un développement théorique applicable aux densités du mélange gazeux suffisamment faibles pour que l'on puisse, en bonne approximation, ne considérer que les interactions binaires entre une seule molécule active et une seule molécule perturbatrice.

Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, nous tiendrons compte, dans notre essai théorique, de l'existence des complexes moléculaires. Il y aura alors deux contributions au coefficient binaire, l'une provenant des molécules actives libres dont l'interaction moléculaire consiste en des chocs binaires de courte durée par rapport au temps entre deux chocs et l'autre provenant des complexes moléculaires. Nous supposons que la durée de vie du complexe est au moins égale au temps entre deux chocs consécutifs. (La validité de cette hypothèse sera discutée plus tard dans le paragraphe II.1.b.i.) Les deux partenaires du complexe se trouvent alors en interaction continue, l'importance de cette interaction étant déterminée par l'énergie de liaison du complexe.

En fonction du modèle statistique que nous avons adopté, ceci revient à définir un couple de choc comme un couple où les deux molécules se trouvent à une distance finie pendant un temps fini et un complexe moléculaire comme un couple où les deux molécules se trouvent à une distance finie pendant un temps infini.

Nous commencerons ce calcul par une formulation générale du problème dans laquelle nous calculerons tout d'abord le moment dipolaire et le potentiel intermoléculaire de deux molécules

en interaction en tenant compte de la non-coïncidence du centre de masse et du centre de charge de la molécule active et, ensuite, nous calculerons la densité relative des complexes moléculaires hétérogènes dans le mélange gazeux, ainsi que la distance moyenne de liaison des deux partenaires du complexe. Ceci nous permettra de développer une expression générale pour le coefficient binaire valable pour des densités de gaz peu élevées.

Nous appliquerons cette expression d'abord au calcul du coefficient binaire des raies de vibration-rotation prises individuellement en utilisant, pour le calcul des probabilités de transition, différentes formes des fonctions d'onde de rotation de la molécule active. Enfin, nous calculerons la contribution de deux transitions de la forme $j_M \rightarrow j_M$ au coefficient binaire de la bande induite centrale.

Dans l'exposé théorique qui suit nous utiliserons, comme exemple, la molécule HCl perturbée par l'argon à la température ambiante.

1) Formulation générale

a) Moment dipolaire et potentiel d'interaction du couple, molécule active + molécule perturbatrice sphérique.

Une description exacte des interactions entre deux molécules est extrêmement difficile au stade actuel de nos connaissances sur les forces intermoléculaires.

Afin de pouvoir arriver à une description réaliste de cette interaction, nous nous limiterons dès maintenant aux interactions entre une molécule diatomique polaire et une molécule perturbatrice sphérique. Par la suite nous n'appliquerons nos calculs qu'aux résultats obtenus avec les deux gaz perturbateurs, hélium et argon. Il est à remarquer que nos calculs peuvent, à la rigueur, s'appliquer à la molécule perturbatrice hydrogène. Cette molécule est très légère et sa rotation est assez rapide. On peut donc, en première approximation, négliger son orientation par rapport à l'axe intermoléculaire du couple. Ceci revient à traiter la molécule d'hydrogène comme une molécule sphérique

comportant un moment quadrupolaire. Il y aura lieu seulement d'ajouter un terme de plus dû à ce moment quadrupolaire dans les expressions pour le moment dipolaire du couple et pour le potentiel d'interaction.

Dans ce qui suit, les paramètres dotés du signe "prime" se rapportent au système de coordonnées du centre de charge de la molécule active (x' , y' , z') et les paramètres sans "prime" à celui du centre de masse de la molécule active (x , y , z) (voir figure. 32).

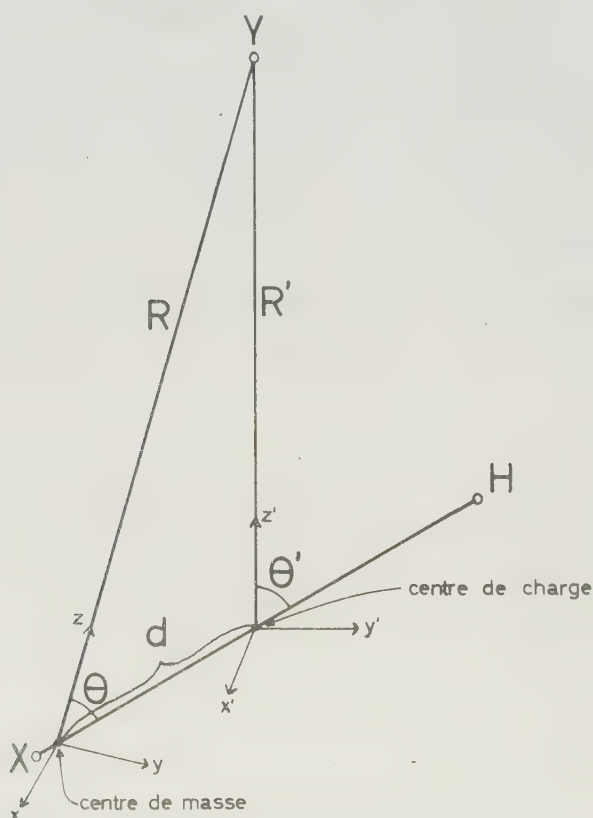


Figure 32 - Systèmes de coordonnées mobiles attachés au centre de charge (système x' , y' , z') et au centre de masse (système x , y , z) d'une molécule d'hydracide (HX) dans lesquels sont décrits les forces intermoléculaires agissant entre la molécule d'hydracide (HX) et une molécule sphérique (Y). Les forces agissant sur le centre de charge de la molécule d'hydracide sont transposées dans le système de coordonnées du centre de masse par les relations suivantes :

$$(R')^2 = R^2 + d^2 - 2dR \cos \theta,$$

$$\cos \theta' = \cos \theta - \left(\frac{d}{R}\right) \sin^2 \theta - \frac{3}{2} \left(\frac{d}{R}\right)^2 \sin^2 \theta \cos \theta + \dots,$$

$$\sin \theta' = \sin \theta \left[1 + \left(\frac{d}{R}\right) \cos \theta + \frac{1}{2} \left(\frac{d}{R}\right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + \dots \right]$$

et $\phi' = \phi$, où ϕ est l'azimut.

Le champ électrostatique à une distance R' du centre de charge d'une molécule polaire est donné par (voir, par exemple, la référence 21 ou 61) :

$$\begin{aligned} \vec{E}' = -\nabla V' = & -\frac{\vec{\mu}_a}{(R')^3} + \frac{3(\vec{\mu}_a \cdot \vec{R}')\vec{R}'}{(R')^5} - \frac{3Q_a\vec{R}'}{2(R')^5} - \frac{3Q_a(\vec{\mu}_a \cdot \vec{R}')\vec{R}'}{\mu_a^2(R')^5} \\ & + \frac{15Q_a(\vec{\mu}_a \cdot \vec{R}')^2\vec{R}'}{2\mu_a^2(R')^7} \end{aligned} \quad (7)$$

où μ_a et Q_a sont respectivement le moment dipolaire et le moment quadrupolaire de la molécule polaire. La grandeur scalaire Q_a , pour une distribution de charges avec symétrie cylindrique, est la composante sur l'axe internucléaire (molécule diatomique) du tenseur :

$$\vec{Q} = \sum_i e_i (r_i r_i - r_i^2 \vec{U})$$

où r_i est la distance entre la charge e_i et le centre de charge de la molécule et $\vec{U}$ est le tenseur unitaire (voir la référence 61, p. 839).

Le moment dipolaire induit est $\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$ et le moment dipolaire du couple de choc est $\vec{\mu}_{a-p} = \vec{\mu}_a + \alpha_p \vec{E}$. Nous supposons que la polarisabilité de la molécule perturbatrice est isotrope, ce qui n'est rigoureusement vrai que pour les gaz rares. Pour la molécule d'hydrogène, nous prendrons la moyenne ($\bar{\alpha}$) des composantes de polarisabilité (voir tableau 16).

Les composantes du moment dipolaire total dans le système des coordonnées du centre de charge sont alors :

$$\mu'_{x_{a-p}} = [\mu_{x_a} + \alpha_p E_x] = \left\{ \mu_a + \alpha_p \left[\frac{-\mu_a}{(R')^3} - \frac{3Q_a \cos \theta'}{(R')^4} \right] \right\} \sin \theta' \cos \phi' \quad (8a)$$

$$\mu'_{y_{a-p}} = [\mu_{y_a} + \alpha_p E_y] = \left\{ \mu_a + \alpha_p \left[\frac{-\mu_a}{(R')^3} - \frac{3Q_a \cos \theta'}{(R')^4} \right] \right\} \sin \theta' \sin \phi' \quad (8b)$$

$$\mu'_{z_{a-p}} = [\mu_{z_a} + \alpha_p E_z] = \left\{ \mu_a \cos \theta' + \alpha_p \left[\frac{2\mu_a \cos \theta'}{(R')^3} - \frac{3Q_a(1-3\cos^2 \theta')}{2(R')^4} \right] \right\} \quad (8c)$$

Pour écrire le moment dipolaire total dans le système de coordonnées du centre de masse de la molécule active, nous utilisons les transformations suivantes (voir figure 32) :

$$(R')^2 = R^2 + d^2 - 2dR \cos \theta,$$

$$\cos \theta' = \cos \theta - \left(\frac{d}{R}\right) \sin^2 \theta - \frac{3}{2} \left(\frac{d}{R}\right)^2 \sin^2 \theta \cos \theta + \dots,$$

$$\sin \theta' = \sin \theta \left[1 + \left(\frac{d}{R}\right) \cos \theta + \frac{1}{2} \left(\frac{d}{R}\right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + \dots \right]$$

et $\phi' = \phi$.

Etant donné que d est de l'ordre de $0,1 \text{ \AA}$ et que R est toujours supérieur à $3 \text{ \AA}$, le rapport $\left(\frac{d}{R}\right)$ est petit. Dans les transformations du moment dipolaire total et du potentiel d'interaction, nous nous limiterons alors au premier terme en $\left(\frac{d}{R}\right)$.

Les composantes du moment dipolaire total du couple s'expriment dans le système de coordonnées du centre de masse de la molécule active par :

$$\begin{aligned} \mu_{x_{a-p}} = & \left\{ \mu_a \left[1 + \left(\frac{d}{R}\right) \cos \theta \right] - \frac{\alpha_p \mu_a}{R^3} \left[1 + 4 \left(\frac{d}{R}\right) \cos \theta \right] \right. \\ & \left. - \frac{3 \alpha_p Q_a}{R^4} \left[\cos \theta + \left(\frac{d}{R}\right) (6 \cos^2 \theta - 1) \right] \right\} \sin \theta \cos \phi \quad (9a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{y_{a-p}} = & \left\{ \mu_a \left[1 + \left(\frac{d}{R}\right) \cos \theta \right] - \frac{\alpha_p \mu_a}{R^3} \left[1 + 4 \left(\frac{d}{R}\right) \cos \theta \right] \right. \\ & \left. - \frac{3 \alpha_p Q_a}{R^4} \left[\cos \theta + \left(\frac{d}{R}\right) (6 \cos^2 \theta - 1) \right] \right\} \sin \theta \sin \phi \quad (9b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{z_{a-p}} = & \left\{ \mu_a \left[\cos \theta + \left(\frac{d}{R}\right) (\cos^2 \theta - 1) \right] + \frac{2 \alpha_p \mu_a}{R^3} \left[\cos \theta + \left(\frac{d}{R}\right) (4 \cos^2 \theta - 1) \right] \right. \\ & \left. - \frac{3 \alpha_p Q_a}{2 R^4} \left[(1 - 3 \cos^2 \theta) + 2 \left(\frac{d}{R}\right) \cos \theta (5 - 9 \cos^2 \theta) \right] \right\}. \quad (9c) \end{aligned}$$

Le potentiel d'interaction électrostatique est donné par ⁽⁶¹⁾ :

$$V_E = -\frac{1}{2} \alpha_p (\vec{E} \cdot \vec{E}) = -\frac{\alpha_p}{2} [\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2].$$

Exprimé dans le système de coordonnées du centre de masse, ce potentiel s'écrit :

$$\begin{aligned} V_E = & -\frac{\alpha_p \mu_a^2}{2 R^6} \left[(1 + 3 \cos^2 \theta) + 24 \left(\frac{d}{R} \right) \cos^3 \theta \right] \\ & - \frac{6 \alpha_p \mu_a Q_a}{R^7} \left[\cos^3 \theta + \left(\frac{d}{R} \right) \cos^2 \theta (10 \cos^2 \theta - 3) \right] \\ & - \frac{9 \alpha_p Q_a^2}{R^8} \left[(1 - 2 \cos^2 \theta + 5 \cos^4 \theta) + 4 \left(\frac{d}{R} \right) \cos \theta (3 - 10 \cos^2 \theta + 15 \cos^4 \theta) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Les trois termes sont dûs respectivement aux interactions dipole-dipole induit, dipole-quadrupole induit et quadrupole-quadrupole induit.

Le potentiel d'interaction dû aux forces de dispersion s'écrit dans le système de coordonnées du centre de charge de la molécule active ⁽⁶¹⁾ :

$$V'_0 = 4 \epsilon \left(\frac{\sigma}{R'} \right)^6 \left[\left(1 - \frac{\gamma_a}{2} \right) + \frac{3 \gamma_a}{2} \cos^2 \theta' \right] \quad (11)$$

où γ_a est l'anisotropie de la polarisabilité de la molécule active. Nous avons assimilé la partie isotrope de l'énergie de dispersion au terme attractif du potentiel de LENNARD-JONES.

La transformation de cette expression dans le système de coordonnées du centre de masse donne :

$$V_D = 4 \epsilon \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \left[\left(1 - \frac{\gamma_a}{2} \right) + \frac{3 \gamma_a}{2} \cos^2 \theta + 6 \left(\frac{d}{R} \right) \cos \theta (1 - \gamma_a + 2 \gamma_a \cos^2 \theta) \right]. \quad (12)$$

On suppose généralement que ces diverses contributions au potentiel d'interaction sont additives. Le potentiel total est alors : $V = V_E + V_D$.

Ce potentiel total comporte une partie isotrope que nous assimilons au potentiel de LENNARD-JONES et une partie anisotrope qui est l'énergie d'orientation de la molécule active par rapport à l'axe intermoléculaire du couple en interaction.

Nous avons négligé la dépendance angulaire de la partie

répulsive du potentiel d'interaction mais, étant donné la forme approximative de l'expression de ces forces, il serait impossible, au stade actuel, de préciser sa dépendance angulaire.

Après regroupement et en utilisant la relation :

$$\cos^4 \theta = \cos^2 \theta + \frac{1}{8} \cos 4\theta + \frac{1}{8} \quad , \text{ la partie anisotrope s'exprime:}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{aniso}}(R, \theta) = & - \left\{ \left[b \epsilon \sigma^b \gamma_a + \frac{3}{2} \alpha_p \mu_a^2 \right] \frac{\cos^2 \theta}{R^6} + \left[24 \epsilon \sigma^b d (1 - \gamma_a) \right] \frac{\cos \theta}{R^7} \right. \\ & + \left[6 \alpha_p \mu_a Q_a + 12 \alpha_p \mu_a^2 d + 48 \epsilon \sigma^b \gamma_a d \right] \frac{\cos^3 \theta}{R^7} \\ & + \left[\frac{27}{8} \alpha_p Q_a^2 + 42 \alpha_p \mu_a Q_a d \right] \frac{\cos^2 \theta}{R^8} + \left[\frac{45}{64} \alpha_p Q_a^2 + \frac{15}{2} \alpha_p \mu_a Q_a d \right] \frac{\cos 4\theta}{R^8} \\ & \left. + \left[\frac{9}{2} \alpha_p Q_a^2 d \right] \frac{(3 \cos \theta - 10 \cos^3 \theta + 15 \cos^5 \theta)}{R^9} \right\}. \quad (13) \end{aligned}$$

L'importance relative des différents termes de $V_{\text{aniso}}(R, \theta)$ en fonction de la distance intermoléculaire R (pour $\theta = 0$) pour le couple $\text{HCl} + \text{Ar}$ est indiquée dans le tableau 15. (Les constantes moléculaires utilisées dans ce calcul se trouvent dans le tableau 16). On voit, d'après le tableau 15, que les deux derniers termes de $V_{\text{aniso}}(R, \theta)$ sont faibles et nous les négligerons.

Le potentiel d'interaction que nous utiliserons dans la suite de nos calculs s'exprime finalement par :

$$\begin{aligned} V(R, \theta) = V_{\text{iso}}(R) + V_{\text{aniso}}(R, \theta) = & 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] - \\ & - \left\{ \frac{\alpha_1}{R^7} \cos \theta + \frac{\alpha_2}{R^7} \cos^3 \theta + \frac{\alpha_3}{R^6} \cos^2 \theta + \frac{\alpha_4}{R^8} \cos^2 \theta \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{où } \alpha_1 = & [24 \epsilon \sigma^b d (1 - \gamma_a)], \\ \alpha_2 = & [6 \alpha_p \mu_a Q_a + 12 \alpha_p \mu_a^2 d + 48 \epsilon \sigma^b \gamma_a d], \\ \alpha_3 = & [b \epsilon \sigma^b \gamma_a + \frac{3}{2} \alpha_p \mu_a^2] \end{aligned}$$

$$\text{et } \alpha_4 = \left[\frac{27}{8} \alpha_p Q_a^2 + 42 \alpha_p \mu_a Q_a d \right].$$

$R(\text{\AA})$ terme (cm^{-1})	$\sigma=3,35$	$R_e=3,76$	4	$\overline{R_{a-p}}=4,3$	5	6	J	$E_{\text{rot}}(\text{J})$
$\frac{\cos^2 \theta}{R^6}$	91	46	31	18	8,2	2,8	0	0
$\frac{\cos \theta}{R^7}$	103	46	30	16	6,7	1,7	1	20,9
$\frac{\cos^3 \theta}{R^7}$	90	40	26	14	5,4	1,5	2	62,6
$\frac{\cos^2 \theta}{R^8}$	74	30	18	9	3,0	0,7	3	125,2
							4	208,6
$\frac{\cos 4\theta}{R^8}$	9	4	2,2	1,2	0,4	0,1	5	312,7
							6	437,5
							7	538
$\frac{3 \cos \theta + \dots}{R^9}$	21	7	4,2	2,0	0,6	0,1	8	749
							9	935
$V_{\text{aniso}}(R)$	388	173	111	60	24	7	10	1142
$V_{\text{iso}}(R)$	0	144	130	90	47	18	11	1368

Tableau 15 : Valeurs des différents termes de $V_{\text{aniso}}(R, \theta)$ (équation 13) pour $\theta = 0$, de leur somme $V_{\text{aniso}}(R, \theta = 0)$ et de $V_{\text{iso}}(R)$ (potentiel de LENNARD-JONES) en fonction de la distance intermoléculaire du couple $\text{HCl} + \text{Ar}$ (σ = constante de LENNARD-JONES, R_e = distance du minimum du potentiel de LENNARD-JONES et $\overline{R_{a-p}}$ = distance de liaison moyenne du complexe moléculaire $\text{HCl} \cdots \text{Ar}$).
A droite du tableau sont indiquées les énergies de rotation ($E_{\text{rot}}(\text{J})$) de la molécule HCl .

	$\mu \times 10^{18}$ (esu)	$\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e} \times 10^{10}$ (esu/cm)	$\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r_e} \times 10^2$ (esu/cm ²)	$Q \times 10^{26}$ (esu·cm)	$\left(\frac{dQ}{dr}\right)_{r_e} \times 10^{18}$ (esu)	$\bar{\alpha} \times 10^{24}$ (cm ³)	γ
HF	1,82 (62)	1,03 (62)		3,0 (68)	5,0 (67)	2,46 (69)	0,1
HCl	1,08 (30)	0,95 (30)	-0,32 (30)	5,8 (65)	5,0 (66)	2,63 (69)	0,093
HBr	0,8 (30)	0,5 (30)	+0,1 (30)	5,5 (65)	5,0 (67)	3,61 (69)	0,084
CO	0,13 (36)	3,11 (36)	-0,15 (36)	2,4 (63)		1,97 (69)	0,168
He				0	0	0,20 (64)	0
Ne				0	0	0,40 (64)	0
Ar				0	0	1,64 (64)	0
Kr				0	0	2,48 (64)	0
Xe				0	0	4,04 (64)	0
H ₂				1,05 (60)	1,3 (60)	0,79 (65)	0,092
N ₂				2,05 (63)	-	1,73 (63)	0,176
O ₂				1,48 (63)	-	1,59 (63)	0,239
CO ₂				4,10 (63)	-	2,93 (63)	0,257
SF ₆				0	0	6,48 (69)	0

Tableau 16 : Constantes moléculaires utilisées dans nos calculs

Le potentiel d'interaction entre une molécule active et une molécule d'hydrogène comporte, en plus, des termes dûs au moment quadrupolaire de l'hydrogène (pour la forme de ces termes, voir référence 9). En prenant la moyenne sur l'angle d'orientation de la molécule d'hydrogène, il ne reste de ces termes que :

$$V(R, \theta) = - \left\{ \frac{Q_a Q_p}{2(R')^5} (1 + 15 \cos^2 \theta') + 4 \epsilon \left(\frac{\sigma}{R'} \right)^6 \gamma_a \gamma_p (1 + 3 \cos^2 \theta') \right\}.$$

En négligeant le deuxième terme qui est très faible et en transformant dans le système de coordonnées du centre de masse de la molécule active, il vient :

$$V_{\text{aniso}}(R, \theta) = - \frac{5 Q_a Q_p}{2 R^5} \left\{ 3 \cos^2 \theta + \left(\frac{d}{R} \right) (21 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta) \right\}.$$

Ce terme sera ajouté à la partie anisotrope du potentiel d'interaction lorsque nous calculerons le coefficient binaire dû à l'hydrogène.

Les composantes du moment dipolaire du couple dues au moment quadrupolaire de l'hydrogène sont :

$$\mu_x = - \frac{3}{(R')^4} \alpha_a Q_p \cos \theta'_p \sin \theta'_p \cos \phi'_p,$$

$$\mu_y = - \frac{3}{(R')^4} \alpha_a Q_p \cos \theta'_p \sin \theta'_p \sin \phi'_p,$$

$$\mu_z = - \frac{3}{2(R')^4} \alpha_a Q_p (1 - 3 \cos^2 \theta'_p).$$

Ces termes sont indépendants des coordonnées internes de la molécule active et, de ce fait, ils ne contribueront pas aux éléments de matrice du moment dipolaire de la molécule active, sauf dans le calcul où l'on ne fait pas intervenir la quantification des degrés de liberté d'orientation de la molécule active.

Dans ce cas il y aura un terme supplémentaire donné par :

$$\left(+ \frac{3 \alpha_a^2 Q_p^2}{R^8} \right) \text{ dans l'expression pour le carré du moment dipolaire}$$

du couple $\text{HCl} + \text{H}_2$.

b) Propriétés des complexes moléculaires.

i) Densité des complexes

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce chapitre, le nombre de complexes moléculaires hétérogènes dans un mélange gazeux est déterminé par la constante d'équilibre régissant la réaction : $\text{A} + \text{P} \rightleftharpoons \text{A} \dots \text{P}$. Plusieurs auteurs^(23,46,47) ont calculé cette constante. A cause de leur facilité d'application, nous utiliserons les résultats de STOGRYN et HIRSCHFELDER⁽⁴⁷⁾.

Nous considérons seulement les complexes binaires hétérogènes. Comme nous l'avons déjà signalé, la densité du gaz actif est toujours très faible. Le nombre de complexes formés de deux molécules actives est donc négligeable. Dans la gamme de densité perturbatrice qui nous concerne ici, le nombre de complexes formés de deux molécules perturbatrices reste très faible par rapport au nombre total de molécules perturbatrices. Ces complexes n'auront donc pas d'effet observable sur le spectre de la molécule active et peuvent aussi être négligés.

La constante d'équilibre est donnée par⁽⁴⁷⁾ :

$$K(T) = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} \sigma_{a-p}^3 (B_s^* + B_m^*)_{a-p} \quad (15)$$

où N est le nombre d'AVOGADRO, V le volume molaire, σ_{a-p} le rayon du potentiel de LENNARD-JONES du couple et $(B_s^* + B_m^*)_{a-p}$ la valeur réduite du deuxième coefficient du viriel pour le couple. (Les valeurs de B_s^* et de B_m^* sont tabulées en fonction de la température dans les références 9 et 47).

Les coefficients B_s^* et B_m^* se rapportent aux complexes stables et métastables respectivement. Un complexe stable est celui dont l'énergie est moindre que l'énergie des deux partenaires séparés et un complexe métastable est celui dont l'énergie est supérieure à celle des deux partenaires séparés, mais inférieure à la barrière du potentiel due à l'énergie centrifuge des deux molécules du complexe (voir référence 9 ou 47). Ces complexes métastables ne sont que très faiblement liés. D'après le calcul de BRATOZ⁽²³⁾ sur les complexes activés (complexes métastables dont l'énergie est égale à l'énergie de la barrière du potentiel), la distance

de liaison d'un complexe métastable serait, en général, supérieure à $6 \text{ \AA}$. Or, comme nous avons vu dans le tableau 15, la partie anisotrope du potentiel d'interaction est pratiquement nulle pour $R = 6 \text{ \AA}$. La perturbation des niveaux de rotation d'une molécule active se trouvant dans un complexe métastable serait donc très faible. En conséquence, nous négligerons ces complexes métastables dans notre calcul.

Il faut remarquer que l'expression (15) pour $K(T)$ a été déterminée en utilisant seulement un potentiel d'interaction isotrope (potentiel de LENNARD-JONES). Elle n'est donc rigoureusement valable que pour des complexes formés de deux atomes ou de deux molécules sphériques. Il est évident que c'est le potentiel total qui détermine essentiellement le nombre des complexes et on voit dans le tableau 15 que la valeur maximale (à $\theta = 0$) de $\text{Vaniso}(R, \theta)$, partie que nous avons négligée, est du même ordre de grandeur que le potentiel de LENNARD-JONES ($\text{Viso}(R)$ du tableau 15). On conçoit donc qu'il puisse exister une certaine erreur (sous-estimation) dans la détermination de $K(T)$. Cette erreur est difficile à évaluer. (Néanmoins, dans le cas où l'on peut supposer qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle de la molécule active lors de la formation d'un complexe, on peut alors déterminer la contribution de $\text{Vaniso}(R, \theta)$ à la valeur de $K(T)$ en prenant la moyenne de $\text{Vaniso}(R, \theta)$ sur l'angle θ et on montre que, dans ce cas, cette contribution est faible). Par suite de cette sous-estimation, l'expression (15), appliquée aux complexes formés d'une molécule diatomique polaire et une molécule sphérique, ne nous donnera alors que la densité minimale des complexes binaires hétérogènes qui puisse exister dans le mélange gazeux.

Signalons en plus que, dans le développement de l'expression (15), STOGRYN et HIRSCHFELDER ont négligé la dépendance de $K(T)$ en fonction de la densité du gaz. L'expression (15) est donc applicable uniquement aux densités peu élevées du mélange gazeux.

Les valeurs de $K(T)$ pour divers mélanges gazeux sont données dans le tableau 17.

La densité des complexes est déterminée par :

$$K(T) = \frac{(d_{a-p})}{(d_a)(d_p)} \quad (16)$$

où $K(T)$ est en Amagat⁻¹. Les densités des trois composés de la réaction doivent donc être aussi exprimés en Amagats.

On a alors pour le nombre de complexes binaires hétérogènes :

$$n_{a-p} = \left(\frac{6,025 \times 10^{23}}{22,4 \times 10^3} \right) d_{a-p} = (2,69 \times 10^{19}) \left[\frac{K(T) d_a d_p}{1 + K(T) d_p} \right]$$

où $2,69 \times 10^{19}$ est le nombre de molécules par cm³ dans un Amagat de gaz parfait.

Nos résultats expérimentaux sont toujours donnés pour une densité d'un Amagat du gaz actif. On a alors :

$$n_{a-p} = \frac{K(T) N_p}{1 + K(T) d_p}$$

où N_p est le nombre de molécules perturbatrices par cm³.

On remarquera que le nombre de complexes moléculaires ne varie pas linéairement avec la densité du gaz perturbateur à cause du terme $(1 + K(T) d_p)$ dans le dénominateur. Pour l'intervalle de densité perturbatrice qui nous intéresse ici (de 0 à 30 Amagats), nous pouvons toujours considérer ce terme comme égal à 1. On a finalement :

$$n_{a-p} \cong K(T) N_p. \quad (17)$$

Dans le calcul que nous venons de faire, nous avons supposé que la durée de vie du complexe est longue par rapport au temps entre deux chocs, c'est-à-dire que nous supposons que l'équilibre de la réaction $A+P \rightleftharpoons A...P$ arrive effectivement à s'établir. Pourtant, dans l'étude expérimentale par spectrométrie de masse sur les complexes moléculaires, LECKENBY et ROBBINS (57) ont observé que, pour les gaz diatomiques et triatomiques, les valeurs expérimentales de la densité des complexes sont nettement inférieures aux prévisions théoriques. Ils ont pu rendre compte de cette divergence en supposant que l'échange entre l'énergie rotationnelle des partenaires du complexe et l'énergie rotationnelle du complexe même se fait facilement. Il en résulte que tout complexe dont la somme des énergies rotationnelles des deux partenaires est supérieure à l'énergie de liaison du complexe se dissociera avant d'arriver au récepteur du spectromètre de

masse. En écartant ces complexes, ils ont trouvé un meilleur accord entre les mesures expérimentales et les prévisions théoriques de la densité des complexes. LECKENBY et ROBBINS ont donc conclu que le temps pour qu'un complexe se dissocie par échange d'énergie interne est inférieur à la durée de vol entre la source et le récepteur du spectromètre de masse qui est de l'ordre de 10^{-6} sec.

Le temps entre deux chocs est de l'ordre de 10^{-10} sec. et il est donc évident qu'on ne peut pas conclure, à partir des résultats de LECKENBY et ROBBINS, que la dissociation du complexe se fait dans un temps aussi bref. Par ailleurs, il nous serait impossible, au stade actuel de nos connaissances sur la probabilité de l'échange d'énergie rotationnelle au cours des chocs, de calculer la durée de vie moyenne d'un complexe. Nous nous bornons simplement à faire remarquer que, dans le cas où, effectivement, cet échange d'énergie au sein du complexe est très rapide (moins de 10^{-10} sec.), l'équilibre de la réaction ne peut pas s'établir et le nombre de complexes moléculaires serait inférieur à celui donné par l'équation (17). On voit d'ailleurs sur la figure 33 que toute molécule de HCl se trouvant dans un niveau de rotation supérieur à $J=2$ comporte suffisamment d'énergie interne pour faire dissocier le complexe HCl...Ar. La plupart des complexes HCl...Ar sont alors susceptibles de se dissocier tout seul. (Il en est de même pour tous les complexes considérés dans cette étude).

ii) Distance de liaison moyenne entre les deux partenaires du complexe.

Pour le calcul du coefficient binaire (voir paragraphe suivant), il nous faudra connaître la distance de liaison moyenne entre les deux partenaires du complexe. Nous déterminerons une valeur approchée de cette distance de la manière suivante : nous calculerons d'abord l'énergie de chaque état lié du complexe, ensuite, la distance de liaison moyenne du complexe pour chacun de ces états liés et, enfin, l'énergie moyenne de liaison du complexe.

L'énergie de chaque état lié peut être calculée de la manière suivante : nous assimilons les deux molécules du complexe à des masses ponctuelles et nous décrivons leur énergie d'interaction par le potentiel de MORSE dont les constantes sont ajustées de telle sorte que ce potentiel donne l'énergie de dissociation, la distance relative au minimum du potentiel et la constante de force prévues par le potentiel de LENNARD-JONES, ces dernières constantes étant connues expérimentalement. Les deux potentiels sont :

$$V_{L-J}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (\text{LENNARD-JONES})$$

$$\text{et } V_M(R) = D \left\{ \exp[-2a(R-R_e)] - 2 \exp[-a(R-R_e)] \right\} \quad (\text{MORSE})$$

et les rapports entre les paramètres sont⁽⁴⁶⁾ :

$$D = \epsilon, \quad R_e = 2^{\frac{1}{6}} \sigma \quad \text{et} \quad a = \frac{b}{R_e} = \frac{b}{2^{\frac{1}{6}} \sigma}.$$

La solution de l'équation de SCHROEDINGER avec le potentiel de MORSE donne pour l'énergie d'un niveau de vibration-rotation⁽⁷⁰⁾ :

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + [B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right)] J(J+1) + D_e J^2(J+1)^2$$

où h et c sont respectivement la constante de PLANCK et la vitesse de la lumière,

$$\omega_e = \frac{a}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \quad \mu = \text{masse réduite de l'oscillateur},$$

$$x_e = \frac{hc \omega_e}{4D},$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c},$$

$$D_e = \frac{-h^3}{128\pi^2 \mu^3 R_e^6 \omega_e^2 c}$$

et $\alpha_e = \frac{3h^2 \omega_e}{16\pi^2 \mu R_e^2 D} \left[\frac{1}{aR_e} - \frac{1}{a^3 R_e^3} \right].$

Les énergies (en cm^{-1}) des niveaux de vibration du complexe HCl...Ar sont indiquées dans le tableau 18 et sur la figure 33. Ces énergies sont très approximatives pour les niveaux liés se situant près de la limite de dissociation du complexe⁽⁴⁶⁾. La constante de rotation (B_e) du complexe HCl...Ar est égale à $0,0625 \text{ cm}^{-1}$. Les niveaux de rotation sont donc très rapprochés les uns des autres et nous ne les avons pas tracés sur la figure 33.

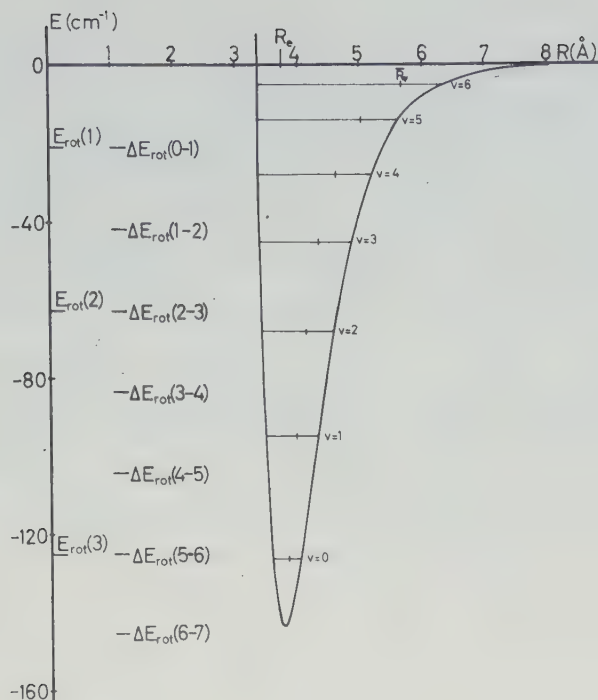


Figure 33 - Potentiel de MORSE pour le complexe moléculaire HCl...Ar. Dans le puits du potentiel sont indiqués les états liés de vibration du complexe et sur chaque état lié est indiquée la valeur moyenne ($\overline{R_v}$) de la distance de liaison du complexe. A gauche sur la figure sont indiquées les énergies de rotation (E_{rot} (J)), ainsi que les énergies des transitions de rotation (ΔE_{rot} (J' $\rightarrow$ J)), de la molécule HCl.

La distance de liaison moyenne pour un niveau de vibration donné est :

$$\overline{R_v} = \int \psi_v^*(R) [R] \psi_v(R) dR$$

où $\psi_v(R)$ est la fonction d'onde de vibration du niveau v déterminée par un oscillateur anharmonique obéissant à la fonction de MORSE.

La solution de cette équation est (71) :

$$\overline{R_v} = R_e + \frac{1}{a} \left[\log_e 2d - \psi(b) - \sum_{r=1}^v \frac{(-1)^r v! \Gamma(b+1)}{r(v-r)! \Gamma(b+r+1)} \right]$$

$$\text{où } d = \frac{2\pi}{ah} \sqrt{2\mu D}$$

$$b = 2d - 2v - 1$$

et $\psi(b) = \frac{1}{\Gamma(b)} \frac{d\Gamma(b)}{db}$, la dérivée logarithmique de la fonction gamma.

Temp. °C	$K(T) \times 10^3 \text{ (Amagat}^{-1}\text{)}$								
	HF			HCl			HBr		
	He	Ar	H ₂	He	Ar	H ₂	He	Ar	H ₂
	$\overline{Ra-p} \text{ (Å)}$								
- 78	-	-	-	0,6	6,7	2,3	0,7	8,0	2,5
+ 25	0,3	3,0	1,0	0,4	3,7	1,1	0,4	4,2	1,3
+ 100	0,2	2,2	0,7	0,3	2,5	0,8	0,3	2,9	0,9
	$\overline{Ra-p} \text{ (Å)}$								
	~3,4	3,9	3,6	~3,8	4,3	4,1	~4,1	4,6	4,4

Tableau 17 : Constantes d'équilibre régissant la formation des complexes moléculaires en fonction de la température pour différents mélanges gazeux et distances moyennes de liaison ($\overline{Ra-p}$) pour ces mêmes complexes.

v	$E_{vib.}(v)$ (cm ⁻¹)	$D-E_{vib.}(v)$ (cm ⁻¹) (D = 144cm ⁻¹)	$\overline{Rv}(\text{Å})$
0	17,5	126,5	3,82
1	49	95	3,96
2	76	68	4,12
3	99	45	4,33
4	116	28	4,59
5	130	14	4,96
6	139	5	5,55
7	144	0	

Tableau 18 : Energie ($E_{vib}(v)$) et énergie de dissociation ($D-E_{vib}(v)$) des états liés de vibration, ainsi que la valeur moyenne de distance de séparation ($\overline{Rv}$) pour ces états liés des deux partenaires du complexe moléculaire HCl ... Ar.

Les valeurs de $\overline{R_v}$ pour le complexe HCl...Ar sont indiquées dans le tableau 18 et sur la figure 33.

En toute rigueur, il nous faudrait maintenant calculer la distribution d'équilibre des complexes en fonction de ces niveaux de vibration-rotation. Pour cela, il faudrait d'abord calculer la probabilité de formation d'un complexe avec une énergie de vibration-rotation donnée et, ensuite, calculer la durée de vie de ce complexe. La distribution d'équilibre serait déterminée par le produit de ces deux facteurs. Un tel calcul est impossible à l'heure actuelle. Nous ne connaissons pas le mécanisme exact de la formation d'un complexe. Il est possible que les complexes se formeraient au cours d'un choc ternaire où la troisième molécule absorberait et emporterait, à la fois, l'énergie cinétique relative et l'énergie de liaison des deux molécules formant le complexe. Dans ce cas, pour déterminer la probabilité qu'un complexe se forme avec une énergie de vibration-rotation donnée, il faudrait alors traiter, de façon détaillée, les échanges d'énergie entre molécules au moment d'un choc ternaire. Un tel calcul n'est pas faisable au stade actuel de nos connaissances des chocs moléculaires.

Nous pouvons, néanmoins, remplacer, de façon approximative, la détermination de la distribution d'équilibre des complexes par un calcul de l'énergie de liaison moyenne du complexe. Ce calcul suppose que toute énergie de liaison est possible, ce qui revient, d'abord, à supposer qu'un complexe pourrait se former avec n'importe quelle énergie de vibration-rotation et, ensuite, à négliger même la nature discrète de ces niveaux de vibration-rotation. Ce calcul est donc peu réaliste et ne nous donnera qu'une valeur approchée de l'énergie de liaison moyenne.

Pour l'interaction de deux molécules obéissant aux statistiques de MAXWELL-BOLTZMANN, on peut montrer que la probabilité que ces deux molécules se trouvent séparées d'une distance comprise entre R et $R+dR$ et avec une énergie cinétique relative comprise entre U et $U+dU$ est donnée par (voir, par exemple, référence 57):

$$A \exp \left[- \left(\frac{U + V(R)}{kT} \right) \right] U^{\frac{1}{2}} dU R^2 dR$$

où A est la constante de normalisation et $V(R)$ le potentiel d'interaction entre les deux molécules.

Considérons un complexe moléculaire dont les deux partenaires ont une distance de séparation R et une énergie cinétique relative U . L'énergie nécessaire pour dissocier ce complexe (énergie totale du complexe égale à zéro) est :

$$E = - (U + V(R))$$

La valeur moyenne de E est donnée par :

$$\bar{E} = \frac{A \int_{R=\sigma}^{\infty} \int_{U=0}^{-V(R)} [U + V(R)] \exp\left[-\left(\frac{U + V(R)}{kT}\right)\right] U^{\frac{1}{2}} dU R^2 dR}{A \int_{R=\sigma}^{\infty} \int_{U=0}^{-V(R)} \exp\left[-\left(\frac{U + V(R)}{kT}\right)\right] U^{\frac{1}{2}} dU R^2 dR}$$

Pour le potentiel de LENNARD-JONES, la solution de cette expression est (57) :

$$\frac{\bar{E}}{\epsilon} = \frac{\frac{16}{63} \left(1 + \frac{16}{143} \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right) + \frac{16 \cdot 18}{11 \cdot 13 \cdot 15 \cdot 17} \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right)^2 + \dots \right)}{\left(1 + \frac{4}{63} \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right) + \frac{32}{7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13} \left(\frac{4\epsilon}{kT} \right)^2 + \dots \right)}$$

Pour le complexe $\text{HCl} \dots \text{Ar}$, à la température ambiante, l'énergie de liaison moyenne est $41,6 \text{ cm}^{-1}$. Sur le tableau 18, on remarquera que cette valeur est très proche de l'énergie de liaison ($D-E_{\text{vib}}$) du quatrième niveau de vibration ($v=3$) du complexe. La distance de liaison moyenne de ce complexe est donc de l'ordre de $\bar{R}_3$ du tableau 18, c'est-à-dire de l'ordre de $4,3 \text{ \AA}$. Dans le tableau 17 nous donnons la distance de liaison moyenne des différents complexes moléculaires.

Pour conclure cette partie sur les propriétés des complexes moléculaires, nous voulons insister sur le fait que nous avons été obligés de faire, dans ces calculs, des approximations importantes mais que ces approximations ont toujours été faites dans le sens d'une sous-estimation, en négligeant la partie anisotrope du potentiel d'interaction. Ainsi, le nombre des complexes déterminé par l'équation (17) serait inférieur au nombre réel des complexes (ceci toujours dans l'hypothèse d'une durée de vie du complexe, longue par rapport au temps entre deux chocs). De même, la distance de liaison moyenne du complexe, calculée dans ce paragraphe, serait plus grande que la distance réelle, ce

qui ferait diminuer la perturbation de la molécule active par son partenaire au sein du complexe et, de ce fait, ferait diminuer la contribution d'un complexe au coefficient binaire d'une raie de vibration-rotation. Compte tenu de ces sous-estimations, le calcul numérique de cette contribution ne nous donnera alors qu'une limite inférieure de sa grandeur. Nous verrons plus tard, au cours des calculs numériques, que, malgré cette sous-estimation importante, la contribution des complexes au coefficient binaire n'est pas négligeable, ce qui justifie les calculs, même très approximatifs, que nous venons de faire.

c) Expression générale pour le coefficient binaire.

Considérons un mélange gazeux de volume unitaire contenant un nombre N_a de molécules actives et un nombre N_p de molécules perturbatrices, où $N_a \ll N_p$. Il existe dans ce mélange n_a molécules actives isolées, ainsi que N_{a-p} couples de choc et n_{a-p} complexes moléculaires, formés tous les deux d'une molécule active et d'une molécule perturbatrice. Il vient alors pour le nombre de molécules actives isolées :

$$n_a = N_a - N_{a-p} - n_{a-p} \quad (18)$$

Dans une description statistique de l'état du mélange gazeux, le nombre de couples de choc est égal au nombre total de molécules actives multiplié par la densité de probabilité de trouver une molécule perturbatrice dans un volume de rayon R_m , centré sur une molécule active, à l'intérieur duquel la présence de cette molécule perturbe de façon appréciable les propriétés d'absorption de la molécule active^(17,18). Pour les densités de gaz suffisamment faibles pour que la probabilité de trouver une seconde molécule perturbatrice dans ce volume soit nulle, cette densité de probabilité est donnée par $N_p e^{-\beta V(R)} d\vec{R}$.

$$\text{D'où : } N_{a-p} d\vec{R} = N_a N_p e^{-\beta V(R)} d\vec{R} \quad (19)$$

où $\beta = (kT)^{-1}$ et $V(R)$ est la partie isotrope du potentiel d'interaction du couple.

Désignons par B_a , $B_{a-p}(R)$ et $b_{a-p}(R)$ les probabilités de transition par unité de temps, par unité de volume de gaz absorbant et par unité de densité de rayonnement incident (coefficient

d'EINSTEIN) de ces trois espèces moléculaires. Nous nous plaçons dans des conditions expérimentales telles que les raies ne se recouvrent pas. Ces probabilités de transition peuvent donc être définies de façon univoque pour chaque transition de vibration-rotation de la molécule active, soit : $B_{a \nu JM}^{\nu' J' M'}$, $B_{a-p}(R)_{\nu j M}^{\nu' j' M'}$ et $b_{a-p}(R)_{\nu, j M}^{\nu' j' M'}$, où j est le nombre quantique de rotation de la molécule active perturbée. (Cette même condition expérimentale de non-recouvrement des raies implique que $j = J$, c'est à dire que les seules transitions rotationnelles de la molécule active perturbée, qui contribuent à l'intensité d'une raie donnée, ont lieu entre niveaux de rotation ayant les mêmes nombres quantiques que pour la molécule active non-perturbée. Nous utilisons cette double notation, j et J , uniquement pour distinguer entre les niveaux de rotation perturbée et les niveaux de rotation non-perturbée).

Le nombre de molécules actives contribuant à l'intensité d'une raie de vibration-rotation donnée est déterminé par la distribution (population des niveaux) de ces molécules en fonction de l'énergie de rotation. Lors de l'interaction des molécules au cours d'un choc ou au sein d'un complexe, la dégénérescence des sous-niveaux M est particulièrement levée. (Le signe de M reste dégénéré). Dans nos conditions expérimentales (chocs binaires et énergie relative pas trop élevée de translation du couple : mélange à la température ambiante), nous pouvons supposer que les chocs sont adiabatiques en ce qui concerne les énergies des sous-niveaux $|M|$ ⁽⁷²⁾. Ceci revient à dire que M reste un "bon" nombre quantique par rapport à l'axe intermoléculaire au cours de l'interaction entre deux molécules. La distribution des molécules actives en fonction de l'énergie de rotation est alors :

$$P(J) = \frac{e^{-\beta E_J}}{\sum_J (2J+1) e^{-\beta E_J}}, \text{ pour la molécule active non-perturbée,}$$

$$\text{et } P(j, |M|) = \frac{\exp(-\beta E_{j|M|}(R))}{\sum_{j, M} \exp(-\beta E_{j|M|}(R))}, \text{ pour la molécule active}$$

perturbée. (Toutes les molécules sont supposées être dans le niveau de vibration non-excité ; $\nu = 0$). Le nombre de molécules des trois espèces contribuant à une seule transition est alors :

$$\eta_a P(J), N_{a-p} P(j, |M|) \text{ et } n_{a-p} p(j, |M|).$$

L'intensité d'une transition $(v, J, M \rightarrow v', J', M')$ est la somme des contributions des trois espèces moléculaires.

La contribution des molécules actives isolées est :

$h \nu^{v-v'}(m) \eta_a P(J) B_{a \nu J M}^{v' J' M'}$ où $\nu^{v-v'}(m)$ est le nombre d'ondes de la transition.

La contribution des couples de choc est :

$$h \nu^{v-v'}(m) N_a N_p \int_0^{R_m} e^{-\beta V(R)} P(j, |M|) B_{a-p}(R)_{\nu j M}^{v' j' M'} d\vec{R}.$$

Dans cette expression, $h \nu^{v-v'}(m) B_{a-p}(R)_{\nu j M}^{v' j' M'}$ donne l'énergie lumineuse absorbée pour un couple de choc dans une configuration donnée (R) et l'intégrale sur R revient à prendre la moyenne statistique de l'énergie absorbée sur toutes les configurations possibles du couple. Nous avons négligé, dans cette expression, la faible variation (déplacement), en fonction de R, du nombre d'ondes de la transition.

Si les mouvements de translation des deux molécules d'un couple de choc peuvent être décrits en très bonne approximation par la mécanique classique (voir discussion de la validité de cette hypothèse par VAN KRANENDONK⁽⁶⁰⁾), il n'en est pas de même pour les complexes moléculaires. Le complexe est, en effet, une molécule triatomique dont les trois atomes sont soumis à des mouvements de vibration et de rotation. On ne peut donc pas, en toute rigueur, parler d'une moyenne statistique de l'énergie lumineuse absorbée par le complexe en fonction de la distance de séparation de ses deux partenaires. Par ailleurs, il serait extrêmement difficile de déterminer la moyenne quantique de l'énergie absorbée en fonction des mouvements de vibration et de rotation du complexe. Nous supposons donc, en première approximation, que les deux partenaires du complexe se trouvent à une distance de séparation moyenne fixe (voir paragraphe précédent). Ceci nous permet de remplacer la moyenne quantique de l'énergie absorbée par l'évaluation de l'énergie lumineuse absorbée par le complexe à cette distance de liaison moyenne.

Il vient alors pour la contribution des complexes moléculaires à l'intensité d'une transition : $h \nu^{v-v'}(m) K(T) N_p \rho(j, |M|)_{R=\bar{R}_{a-p}} b_{a-p}(\bar{R}_{a-p})_{\nu j M}^{v' j' M'}$

En utilisant l'expression (18) pour η_a , le nombre de

molécules actives libres, on a pour l'intensité d'une raie :

$$\begin{aligned}
 I(\nu J \rightarrow \nu' J') &= h \nu^{\nu'-\nu}(m) \sum_{MM'} \{ N_a P(J) B_{a \nu JM}^{\nu' J' M'} \\
 &+ 4\pi N_a N_p \int_0^\infty e^{-\beta V(R)} \left[P(j, |M|) B_{a-p}(R)_{\nu j M}^{\nu' j' M'} - P(J) B_{a \nu JM}^{\nu' J' M'} \right] R^2 dR \\
 &+ K(T) N_p \left[p(j, |M|) b_{a-p}(\overline{R}_{a-p})_{\nu j M}^{\nu' j' M'} - P(J) B_{a \nu JM}^{\nu' J' M'} \right] \}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Dans cette expression, la borne supérieure de l'intégrale sur R est prise égale à l'infini. Ceci est justifié puisque l'intégrand tend vers zéro plus rapidement que R^{-2} à cause du facteur entre les crochets.

Le premier terme de l'équation (19) est l'intensité de la raie pour la molécule active non-perturbée et les deux autres termes donnent la variation d'intensité de la raie en fonction de la densité perturbatrice.

En faisant $N_a = N_p = 2,69 \times 10^{19}$, nombre de molécules par cm^3 pour une densité d'un Amagat, le coefficient binaire s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1^{\nu'-\nu}(m) &= h \nu^{\nu'-\nu}(m) P(J) \sum_{MM'} \left\{ \frac{(4\pi)}{(2,69 \times 10^{19})^2} \int_0^\infty e^{-\beta V(R)} \left[\frac{P(j, |M|)}{P(J)} B_{a-p}(R)_{\nu j M}^{\nu' j' M'} - B_{a \nu JM}^{\nu' J' M'} \right] \right. \\
 &\quad \left. \times R^2 dR \right. \\
 &\quad \left. + K(T) (2,69 \times 10^{19}) \left[\frac{p(j, |M|)}{P(J)} b_{a-p}(\overline{R}_{a-p})_{\nu j M}^{\nu' j' M'} - B_{a \nu JM}^{\nu' J' M'} \right] \right\}. \quad (20)
 \end{aligned}$$

Les trois probabilités de transition s'écrivent :

$$B_{a \nu JM}^{\nu' J' M'} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} \left| \left\langle \psi_{\nu JM}^{0*}(r, \theta, \phi) \mid \vec{\mu}_a \mid \psi_{\nu' J' M'}^0(r, \theta, \phi) \right\rangle \right|^2 \quad (21 a)$$

$$B_{a-p}(R)_{\nu j M}^{\nu' j' M'} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} \left| \left\langle \psi_{\nu j M}^*(r, \theta, \phi, R) \mid \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta) \mid \psi_{\nu' j' M'}(r, \theta, \phi, R) \right\rangle \right|^2 \quad (21 b)$$

$$b_{a-p}(\overline{R}_{a-p})_{\nu j M}^{\nu' j' M'} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} \left| \left\langle \psi_{\nu j M}^*(r, \theta, \phi, \overline{R}_{a-p}) \mid \vec{\mu}_{a-p}(\overline{R}_{a-p}, \theta) \mid \psi_{\nu' j' M'}(r, \theta, \phi, \overline{R}_{a-p}) \right\rangle \right|^2 \quad (21 c)$$

où $\vec{\mu}_a$ et $\vec{\mu}_{a-p}(R, \theta)$ sont respectivement le moment dipolaire.

de la molécule active seule et celui du couple et $\psi_{vJM}^0(r, \theta, \phi)$ et $\psi_{vjM}(r, \theta, \phi, R)$ sont respectivement les fonctions propres de vibration-rotation de la molécule active non-perturbée et celles de la molécule active perturbée (r, θ, ϕ : coordonnées sphériques de la molécule active avec l'origine au centre de masse).

Le potentiel d'interaction (équation 14) est indépendant de la coordonnée r (coordonnée de vibration) de la molécule active et, de plus, nous négligeons l'interaction de vibration-rotation de cette molécule. La fonction propre de vibration-rotation peut alors s'écrire : $\psi_{vjM}(r, \theta, \phi, R) = R_v(r) Y_{jM}(\theta, \phi, R)$

où $R_v(r)$ est la fonction propre de vibration (non-perturbée) et $Y_{jM}(\theta, \phi, R)$ est la fonction propre de rotation perturbée.

En développant le moment dipolaire par la série :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^0 + \left(\frac{d\vec{\mu}}{dr} \right)_{r_e} (r - r_e) + \left(\frac{d^2\vec{\mu}}{dr^2} \right)_{r_e} (r - r_e)^2 + \dots$$

où r_e est la valeur de la distance internucléaire (r) de la molécule active à la position d'équilibre des noyaux (Les quantités relatives aux propriétés moléculaires se rapportent toujours à r_e), on a alors pour les éléments de matrice du moment dipolaire qui contribuent aux transitions de vibration-rotation :

$$\begin{aligned} & \left| \langle \psi_{vjM}^*(r, \theta, \phi, R) | \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta) | \psi_{vj'M'}(r, \theta, \phi, R) \rangle \right| = \\ & \sum_n \left| \langle R_v(r) | (r - r_e)^n | R_{v'}(r) \rangle \right| \times \\ & \times \left| \left\langle Y_{jM}^*(\theta, \phi, R) \left| \left(\frac{d^n \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta)}{dr^n} \right)_{r_e} \right| Y_{j'M'}(\theta, \phi, R) \right\rangle \right|. \quad (22) \end{aligned}$$

Pour les éléments de matrice de vibration, nous utiliserons les valeurs de HERMAN et SHULER⁽⁷³⁾ calculées avec des fonctions propres d'un oscillateur anharmonique.

Appelons γ_x, γ_y et γ_z les cosinus directeurs ($\gamma_x = \sin \theta \cos \phi$, $\gamma_y = \sin \theta \sin \phi$ et $\gamma_z = \cos \theta$) et notons $|JM\rangle$ les fonctions propres de rotation non-perturbée et $|jM\rangle$ celles de rotation perturbée de la molécule active.

On a alors, pour le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire de la molécule active seule :

$$\begin{aligned} & \left| \left\langle Y_{JM}^{o*}(\theta, \phi) \left| \left(\frac{d^n \vec{\mu}_a}{dr^n} \right)_{r_e} \right| Y_{J'M'}^o(\theta, \phi) \right\rangle \right|^2 = \left(\frac{d^n \vec{\mu}_a}{dr^n} \right)_{r_e}^2 \left[|KJM| \gamma_x |J'M'\rangle|^2 + \right. \\ & \quad \left. + |KJM| \gamma_y |J'M'\rangle|^2 + |KJM| \gamma_z |J'M'\rangle|^2 \right]. \quad (23) \end{aligned}$$

De plus, on sait que : $|KJM|\gamma_x|J'M'\rangle|^2 = |KJM|\gamma_y|J'M'\rangle|^2$ et que :

$$\sum_{MM'} [2|KJM|\gamma_x|J'M'\rangle|^2 + |KJM|\gamma_z|J'M'\rangle|^2] = |m|^{(74)}.$$

Puisque l'énergie d'orientation du couple (Vaniso (R, θ)) est indépendante de la coordonnée ϕ (l'azimut), les fonctions propres de ϕ sont les mêmes pour la molécule active perturbée que pour la molécule active non-perturbée et il en résulte que les éléments de matrice de γ_x et de γ_y restent toujours égaux pour les fonctions propres de rotation perturbée comme pour les fonctions propres de rotation non-perturbée.

En utilisant les expressions (9a), (9b) et (9c) pour le moment dipolaire d'un couple en interaction, il vient alors pour le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire du couple :

$$\begin{aligned} & \left| \langle Y_{jM}(\theta, \phi, R) \left| \left(\frac{d^n \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta)}{dr^n} \right)_{re} \right| Y_{j'M'}(\theta, \phi, R) \rangle \right|^2 = \\ & \left| \langle jM \left| \left(\frac{d^n \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta)}{dr^n} \right)_{re} \right| j'M' \rangle \right|^2 + 2 \left| \langle jM \left| \left(\frac{d^n \vec{\mu}_{x-a-p}(R, \theta)}{dr^n} \right)_{re} \right| j'M' \rangle \right|^2 = \\ & \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right)^2 [2|KjM|\gamma_x|j'M'\rangle|^2 + |KjM|\gamma_z|j'M'\rangle|^2] \\ & + \frac{2d}{R} \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right)^2 [2|KjM|\gamma_x|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_x \cos \theta|j'M'\rangle| \\ & \quad + |KjM|\gamma_z|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_z \cos \theta|j'M'\rangle|] \\ & + \frac{4\alpha_p}{R^3} \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right)^2 [|KjM|\gamma_z|j'M'\rangle|^2 - |KjM|\gamma_x|j'M'\rangle|^2] \\ & + \frac{3\alpha_p}{R^4} \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right) \left(\frac{d^n Q_a}{dr^n} \right) [3|KjM|\gamma_z|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_z \cos \theta|j'M'\rangle| \\ & \quad - 4|KjM|\gamma_x|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_x \cos \theta|j'M'\rangle|] \\ & + \frac{20\alpha_p d}{R^4} \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right)^2 [|KjM|\gamma_z|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_z \cos \theta|j'M'\rangle| \\ & \quad - |KjM|\gamma_x|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_x \cos \theta|j'M'\rangle|] \\ & + \frac{3\alpha_p d}{R^5} \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right) \left(\frac{d^n Q_a}{dr^n} \right) \left\{ 2[2|KjM|\gamma_x|j'M'\rangle|^2 - 5|KjM|\gamma_z|j'M'\rangle|^2] \right. \\ & \quad + [3|KjM|\gamma_z \cos \theta|j'M'\rangle|^2 - 4|KjM|\gamma_x \cos \theta|j'M'\rangle|^2] \\ & \quad \left. + 6[3|KjM|\gamma_z|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_z \cos \theta|j'M'\rangle| - 4|KjM|\gamma_x|j'M'\rangle| \cdot |KjM|\gamma_x \cos \theta|j'M'\rangle|] \right\} \\ & + \frac{2\alpha_p^2}{R^6} \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right)^2 [|KjM|\gamma_x|j'M'\rangle|^2 + 2|KjM|\gamma_z|j'M'\rangle|^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{6}{R^7} \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right) \left(\frac{d^n Q_a}{dr^n} \right) \left[2 \langle j M | \chi_x | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_x \cos \theta | j' M' \rangle \right. \\
 & \quad \left. + 3 \langle j M | \chi_z | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_z \cos \theta | j' M' \rangle \right] \\
 & + \frac{16}{R^7} d \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right)^2 \left[\langle j M | \chi_x | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_x \cos \theta | j' M' \rangle \right. \\
 & \quad \left. + 2 \langle j M | \chi_z | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_z \cos \theta | j' M' \rangle \right] \\
 & + \frac{9}{4 R^8} \left(\frac{d^n Q_a}{dr^n} \right)^2 \left[8 \langle j M | \chi_x \cos \theta | j' M' \rangle^2 + 9 \langle j M | \chi_z \cos \theta | j' M' \rangle^2 \right] \\
 & + \frac{12}{R^8} d \left(\frac{d^n \mu_a}{dr^n} \right) \left(\frac{d^n Q_a}{dr^n} \right) \left\{ 2 \left[2 \langle j M | \chi_x \cos \theta | j' M' \rangle^2 + 3 \langle j M | \chi_z \cos \theta | j' M' \rangle^2 \right] \right. \\
 & \quad - \left[\langle j M | \chi_x | j' M' \rangle^2 + 5 \langle j M | \chi_z | j' M' \rangle^2 \right] \\
 & \quad \left. + 3 \left[2 \langle j M | \chi_x | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_x \cos^2 \theta | j' M' \rangle + 3 \langle j M | \chi_z | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_z \cos^2 \theta | j' M' \rangle \right] \right\} \\
 & + \frac{9}{R^9} d \left(\frac{d^n Q_a}{dr^n} \right)^2 \left\{ 3 \left[8 \langle j M | \chi_x | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_x \cos^2 \theta | j' M' \rangle \right. \right. \\
 & \quad \left. + 9 \langle j M | \chi_z | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_z \cos^2 \theta | j' M' \rangle \right] \\
 & \quad - \left[4 \langle j M | \chi_x | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_x \cos \theta | j' M' \rangle \right. \\
 & \quad \left. + 15 \langle j M | \chi_z | j' M' \rangle \cdot \langle j M | \chi_z \cos \theta | j' M' \rangle \right] \left. \right\}. \quad (24)
 \end{aligned}$$

On a finalement pour le coefficient binaire d'une raie de vibration-rotation :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1^{v-v'}(m) &= \frac{8 \pi^3}{3 h c} \nu^{v-v'}(m) P(J) (2,69 \times 10^{19}) \sum_n |K R_v(r) | (r-r_e)^n | R_{v'}(r) |^2 \\
 & \times \sum_{MM'} \left\{ 4 \pi (2,69 \times 10^{19}) \int_0^\infty e^{-\beta V(R)} \left[\frac{P(j, |M|)}{P(J)} \left| \left\langle j M \left| \left(\frac{d^n \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta)}{dr^n} \right) \right| j' M' \right\rangle \right|^2 \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \left(\frac{d^n \vec{\mu}_a}{dr^n} \right)_{r_e}^2 |m| \right] R^2 dR \right. \\
 & \quad \left. + K(T) \left[\frac{P(j, |M|)}{P(J)} \left| \left\langle j M \left| \left(\frac{d^n \vec{\mu}_{a-p}(\bar{R}_{a-p}, \theta)}{dr^n} \right) \right| j' M' \right\rangle \right|^2 - \left(\frac{d^n \vec{\mu}_a}{dr^n} \right)_{r_e}^2 |m| \right] \right\}. \quad (25)
 \end{aligned}$$

Le coefficient binaire réduit s'écrit de la même façon en remplaçant les premiers facteurs $\left(\frac{8 \pi^3}{3 h c} (2,69 \times 10^{19}) P(J) \nu^{v-v'}(m) \right)$ par $\left[|m| \sum_n \left(\frac{d^n \vec{\mu}_a}{dr^n} \right)_{r_e}^2 |K R_v(r) | (r-r_e)^n | R_{v'}(r) |^2 \right]^{-1}$.

Le coefficient binaire d'une raie induite de vibration-

rotation est donnée par l'équation (25) en mettant

$$\left(\frac{d^n \vec{u}_a}{dr^n} \right)_{r_e}^2 |m| = 0.$$

2 - Calculs numériques

a) Valeur asymptotique du coefficient binaire réduit :

Lorsque le mouvement rotationnel de la molécule active n'est pas perturbé au cours de son interaction avec une molécule perturbatrice, on peut négliger la quantification des degrés de liberté d'orientation de la molécule active. Cette condition n'est évidemment remplie que pour les niveaux de rotation dont l'énergie est largement supérieure à l'énergie d'orientation du potentiel d'interaction pour toutes les distances d'approche des deux molécules, c'est-à-dire pour les niveaux de J élevé (voir comparaison de Vaniso (R, θ) et E_J dans le tableau 15). Comme on peut le voir sur les figures 9 à 14, le coefficient binaire réduit semble s'approcher d'une valeur asymptotique pour J élevé. Un calcul utilisant l'hypothèse énoncée ci-dessus sera alors applicable à la détermination de cette valeur asymptotique.

Cette hypothèse revient à traiter les coordonnées θ et ϕ comme des paramètres obéissant aux lois de la mécanique classique. Nous remplacerons alors la quantification de l'orientation de la molécule active par des moyennes statistiques sur θ et ϕ des coefficients d'EINSTEIN.

Cette hypothèse est la même qu'a utilisée GALATRY ⁽¹⁷⁾ dans son calcul de la variation d'intensité de la bande du fondamental (voir paragraphe II.A.2.a). Notre calcul se différencie de celui de GALATRY par le fait que nous tenons compte, d'une part, de la non-coïncidence du centre de masse et du centre de charge de la molécule active et, d'autre part, des complexes moléculaires.

Compte tenu de la non-quantification de l'orientation de la molécule active, l'expression générale pour le coefficient binaire réduit du paragraphe précédent (équation 25) est modifiée de la manière suivante : nous supprimons les opérations $|k_j m| \quad |j' m'|$ dans la détermination des éléments de matrice du moment dipolaire ; nous faisons $P(j, |M|) = p(j, |M|) = P(J)$ et nous prenons la moyenne, pondérée par le facteur $\exp(-\beta V_{\text{aniso}}(R, \theta))$ des coefficients d'EINSTEIN pour toutes les orientations possibles de la

molécule active par rapport à l'axe intermoléculaire du couple.

Définissons, dans l'équation (25), par $E(R, \theta)$ la différence des carrés des éléments de matrice du moment dipolaire du couple et du moment dipolaire de la molécule active isolée :

$$\begin{aligned} E(R, \theta) &= \left(\frac{d^n}{dr^n} \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta) \right)_{r_e}^2 - \left(\frac{d^n}{dr^n} \vec{\mu}_a \right)_{r_e}^2 \\ &= \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_{x_{a-p}}(R, \theta) \right)_{r_e}^2 + \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_{y_{a-p}}(R, \theta) \right)_{r_e}^2 \\ &\quad + \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_{z_{a-p}}(R, \theta) \right)_{r_e}^2 - \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_a \right)_{r_e}^2 \end{aligned} \quad (26)$$

où $\mu_{x_{a-p}}(R, \theta)$, $\mu_{y_{a-p}}(R, \theta)$ et $\mu_{z_{a-p}}(R, \theta)$ sont donnés par les expressions (9a), (9b) et (9c).

Le coefficient binaire réduit s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{v-v'}(m) &= \frac{\sum_n |\langle R_v(r) | (r-r_e)^n | R_{v'}(r) \rangle|^2}{\sum_n \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_a \right)_{r_e}^2 |\langle R_v(r) | (r-r_e)^n | R_{v'}(r) \rangle|^2} \\ &\times \left\{ (2,69 \times 10^{19}) \frac{1}{A} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-\beta V(R, \theta)} E(R, \theta) R^2 dR \sin \theta d\theta d\phi \right. \\ &\quad \left. + K(T) \frac{1}{B} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} e^{-\beta V_{\text{aniso}}(\bar{R}_{a-p}, \theta)} E(\bar{R}_{a-p}, \theta) \sin \theta d\theta d\phi \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

où A et B sont des constantes de normalisation :

$$A = \iiint \exp(-\beta V(R, \theta)) R^2 dR \sin \theta d\theta d\phi$$

$$\text{et } B = \iint \exp(-\beta V_{\text{aniso}}(\bar{R}_{a-p}, \theta)) \sin \theta d\theta d\phi$$

Nous nous contentons d'un développement jusqu'au premier ordre du facteur de BOLTZMANN, soit :

$$e^{-\beta V(R, \theta)} = \exp[-\beta V(R) - \beta V_{\text{aniso}}(R, \theta)] = e^{-\beta V(R)} [1 - \beta V_{\text{aniso}}(R, \theta)]$$

où $V(R)$ est, rappelons-le, le potentiel de LENNARD-JONES.

On a alors :

$$A = 4\pi \int e^{-\beta V(R)} R^2 dR - \beta \iiint e^{-\beta V(R)} V_{\text{aniso}}(R, \theta) R^2 dR \sin \theta d\theta d\phi$$

La première intégrale est, par définition, égale à 1 (volume unitaire du mélange gazeux) et, d'après l'expression (14) pour $V_{\text{aniso}}(R, \theta)$, la deuxième intégrale donne :

$$\frac{4\pi\beta}{3} \left[\alpha_3 \int e^{-\beta V(R)} R^{-6} R^2 dR + \alpha_4 \int e^{-\beta V(R)} R^{-8} R^2 dR \right].$$

Les intégrales de la forme $\int e^{-\beta V(R)} R^{-n} R^2 dR$, où $V(R)$ est le potentiel de LENNARD-JONES, ont été évaluées et tabulées par BUCKINGHAM et POPLÉ (75). En utilisant les valeurs tabulées de ces intégrales, on montre facilement que la deuxième intégrale est très petite par rapport à 1. On a alors $A = 1$.

De même, on a pour la constante B :

$$B = 4\pi + \frac{4\pi\beta}{3} \left[\frac{\alpha_3}{(R_{a-p})^6} + \frac{\alpha_4}{(R_{a-p})^8} \right].$$

D'après le tableau 15,

$$\left[\frac{\alpha_3}{(R_{a-p})^6} + \frac{\alpha_4}{(R_{a-p})^8} \right] = 18 + 9 = 27 \text{ cm}^{-1}.$$

La valeur de B est alors (-78°C):

$$B = 4\pi + 0,5 \cong 4\pi.$$

On a finalement pour la valeur asymptotique du coefficient binaire réduit :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{v-v'}(m) = & \frac{\sum_n | \langle R_v(r) | (r-r_e)^n | R_{v'}(r) \rangle |^2}{\sum_n \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_a \right)_{r_e}^2 | \langle R_v(r) | (r-r_e)^n | R_{v'}(r) \rangle |^2} \\ & \times \left\{ 2\pi (2,69 \times 10^{19}) \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-\beta V(R)} E(R, \theta) R^2 dR \sin \theta d\theta \right. \\ & - 2\pi\beta (2,69 \times 10^{19}) \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-\beta V(R)} V_{\text{aniso}}(R, \theta) E(R, \theta) R^2 dR \sin \theta d\theta \\ & + \frac{K(T)}{2} \int_0^{\pi} E(\overline{R_{a-p}}, \theta) \sin \theta d\theta \\ & \left. - \frac{K(T)}{2} \beta \int_0^{\pi} V_{\text{aniso}}(\overline{R_{a-p}}, \theta) E(\overline{R_{a-p}}, \theta) \sin \theta d\theta \right\}. \quad (28) \end{aligned}$$

En explicitant les expressions pour $E(R, \theta)$ et $\text{Vaniso}(R, \theta)$ dans l'équation (28), on retrouve plusieurs intégrales élémentaires sur les fonctions de θ et des intégrales de la forme $\int_0^\infty e^{-\beta V(R)} R^{-n} R^2 dR$ qui sont évaluées dans la référence 75.

Les valeurs asymptotiques du coefficient binaire réduit calculées par l'équation (28) sont données dans le tableau 19.

Pour les mélanges gazeux : $\text{HCl}+\text{Ar}$, $\text{HCl}+\text{H}_2$ et $\text{HBr}+\text{Ar}$, la valeur asymptotique théorique de $\mathcal{E}^{0-1}(m)$ (bande du fondamental) est de l'ordre de la moitié de la valeur expérimentale. Etant donné l'erreur importante de nos mesures expérimentales, ainsi que les erreurs sur nos calculs numériques dues aux valeurs peu précises de certaines constantes moléculaires, on peut considérer que l'accord entre théorie et expérience est satisfaisante.

Pour la molécule HF perturbée par l'argon, la valeur théorique de $\mathcal{E}^{0-1}(m)$ est 5 fois plus faible que la valeur expérimentale. Nous ne pouvons pas expliquer l'origine de cet écart. Néanmoins, il n'est pas impossible que cet écart serait dû, tout au moins partiellement, à l'existence des polymères dans le gaz HF à la température ambiante, polymères qui seraient progressivement détruits par l'élévation de la pression du gaz perturbateur avec comme conséquence une augmentation de la densité des monomères dans le gaz et, par suite, de l'intensité.

Par ailleurs, on notera, dans le tableau 19 que la valeur asymptotique théorique du coefficient binaire réduit des raies du fondamental de HCl perturbé par l'hélium et celle des raies du premier harmonique de HCl perturbé par l'argon, sont très faibles. Ces coefficients binaires réduits représentent une augmentation d'intensité inférieure à 1 % dans l'intervalle de densité de nos expériences (de 0 à 30 Amagats). Il en est de même pour les raies de toutes les bandes du premier harmonique considérées ici : $\text{HCl}+\text{Ar}$ à $+100^\circ\text{C}$ et à -78°C et $\text{HF}+\text{Ar}$, $\text{HBr}+\text{Ar}$ et $\text{HCl}+\text{H}_2$ à la température ambiante. Nous pouvons donc conclure qu'en première approximation, il y a accord entre théorie et expérience aussi pour ces résultats.

Mélange gazeux	Temp. °C	Bande fondamentale			Valeur asymptotique $\epsilon^{0-v'}(m) \times 10^2$ expérimentale
		Valeur asymptotique de $\epsilon^{0-v'}(m) \times 10^2$			
		Contribution des couples	Contribution des complexes moléculaires	Somme des deux contributions	
HCl + He	+ 25	0,005	0,002	0,007	0
HCl + Ar	- 78	0,104	0,062	0,17	0,30
HCl + Ar	+ 25	0,057	0,032	0,09	0,14
HCl + Ar	+ 100	0,042	0,017	0,06	0,10
HF + Ar	+ 25	0,118	0,050	0,17	0,80
HBr + Ar	+ 25	0,081	0,043	0,12	0,20
HCl + H ₂	+ 25	0,035	0,015	0,05	0,08
Bande du premier harmonique					
HCl + Ar	+ 25	0,013	0,008	0,02	0

Tableau 19 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales du coefficient binaire réduit asymptotique.

On pourrait se demander si une meilleure approximation dans le calcul du coefficient binaire réduit ne serait pas obtenue en utilisant les fonctions d'onde de rotation déterminées par un calcul de perturbation du premier ordre. Ce calcul est valable lorsque l'énergie de perturbation est faible par rapport à l'énergie de rotation de la molécule ce qui est justement le cas pour les raies de vibration-rotation de J élevé que nous considérons dans ce paragraphe.

En supposant que $\cos^3 \theta = \cos \theta$ nous pouvons exprimer le potentiel d'interaction par :

$$V(R, \theta) = V_{iso}(R) - \lambda_1(R) \cos \theta - \lambda_2(R) \cos^2 \theta$$

où $\lambda_1(R) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{R^7}$ et $\lambda_2(R) = \left(\frac{\alpha_3}{R^6} + \frac{\alpha_4}{R^8} \right)$; $\lambda_1(R)$ et $\lambda_2(R)$

sont alors des paramètres de perturbation.

Les fonctions d'onde de rotation déterminées par un calcul de perturbation du premier ordre sont :

$$Y_{J,M}(\theta, \phi, R) = Y_{J,M}^0(\theta, \phi) + Y'_{J,M}(\theta, \phi, R)$$

où les $Y_{J,M}^0(\theta, \phi)$ sont les fonctions d'onde non-perturbées et les $Y'_{J,M}(\theta, \phi, R)$ sont données par :

$$\begin{aligned} Y'_{J,M}(\theta, \phi, R) = & - \frac{\lambda_2(R)}{B_e} \left[\frac{(J-M-1)(J-M)(J+M-1)(J+M)}{(2J-3)(2J-1)^4(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{J-2,M}^0(\theta, \phi) \\ & - \frac{\lambda_1(R)}{B_e} \left[\frac{(J-M)(J+M)}{J^2(2J-1)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{J-1,M}^0(\theta, \phi) + \frac{\lambda_1(R)}{B_e} \left[\frac{(J-M+1)(J+M+1)}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{J+1,M}^0(\theta, \phi) \\ & + \frac{\lambda_2(R)}{B_e} \left[\frac{(J-M+1)(J-M+2)(J+M+1)(J+M+2)}{(2J+1)(2J+3)^4(2J+5)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{J+2,M}^0(\theta, \phi) \end{aligned}$$

où B_e est la constante de rotation de la molécule active.

L'élément de matrice du moment dipolaire devient alors :

$$\begin{aligned} \langle Y_{J,M}^*(\theta, \phi, R) | \left(\frac{d^n}{dr^n} \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta) \right) | Y_{J',M'}(\theta, \phi, R) \rangle = & \langle Y_{J,M}^0 | \left(\frac{d^n}{dr^n} \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta) \right) | Y_{J',M'}^0 \rangle \\ & + \langle Y_{J,M}^0 | \left(\frac{d^n}{dr^n} \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta) \right) | Y'_{J',M'} \rangle + \langle Y'_{J,M} | \left(\frac{d^n}{dr^n} \vec{\mu}_{a-p}(R, \theta) \right) | Y_{J',M'}^0 \rangle. \end{aligned}$$

Le premier de ces éléments de matrice contient des fonctions d'onde non-perturbées.

Il est, en première approximation, équivalent à la partie isotrope du calcul que nous venons de faire (le premier et le troisième termes de l'équation 28).

En appelant les trois termes de l'élément de matrice E_1 , E_2 et E_3 respectivement, on a pour le carré de l'élément de matrice : $E_1^2 + 2 E_1 (E_2 + E_3) + (E_2 + E_3)^2$. En explicitant les deux derniers termes de cette expression on peut montrer que leur contribution au coefficient binaire réduit varie comme J^{-4} pour J élevé. (Un calcul exact montre que, pour $J=4$, leur contribution ne représente déjà que quelques pourcents de celle de E_1). On voit donc que la valeur asymptotique du coefficient binaire réduit n'est pratiquement pas changée en utilisant les fonctions d'onde de rotation déterminées par un calcul de perturbation du premier ordre.

b) Détermination des coefficients binaires réduits avec des fonctions propres de rotation de la molécule active perturbée.

Comme on peut le voir dans le tableau 15, l'énergie d'orientation $V_{\text{aniso}}(R, \theta)$ est importante par rapport à l'énergie de rotation de la molécule active pour tous les niveaux de rotation peuplés de celle-ci ($J \leq 8$). Il n'est donc pas justifié d'utiliser une méthode de perturbation (comme celle donnée à la fin du paragraphe précédent) pour déterminer les fonctions propres de ces niveaux de rotation.

Il faut plutôt résoudre, de façon exacte, l'équation de SCHROEDINGER avec un terme de perturbation donné par $V_{\text{aniso}}(R, \theta)$. Ce problème, qui demande l'utilisation d'un ordinateur de grande puissance, n'a pas pu être résolu jusqu'ici. Nous pouvons, néanmoins donner ici quelques calculs préliminaires, faits dans le but d'une préparation de ce calcul exact.

Comme pour le calcul de perturbation du premier ordre du paragraphe précédent, nous supposons $\cos^3 \theta = \cos \theta$. Le potentiel anisotrope s'exprime schématiquement par :

$$V_{\text{aniso}}(R, \theta) = -\lambda_1(R) \cos \theta - \lambda_2(R) \cos^2 \theta.$$

Le premier terme de cette expression est antisymétrique par rapport au plan $\theta = \pi/2$ (changement de signe dans la transformation $\theta \rightarrow \pi - \theta$) et, de ce fait, détruit la parité, symétrie-antisymétrie, des fonctions propres de rotation, ce qui lève l'interdiction des transitions de la branche Q ($\Delta J = 0$). Le deuxième terme est symétrique par rapport au plan $\theta = \pi/2$; il en résulte que les fonctions propres gardent leur parité et la branche Q reste interdite. Les fonctions propres de rotation seront alors assez différentes pour chacun de ces deux types de perturbation et nous allons donc déterminer ces fonctions propres pour chacun de ces deux termes séparément.

Ensuite, nous utiliserons ces fonctions propres pour déterminer la contribution de chacun des deux termes de perturbation aux coefficients binaires des deux premières raies des branches P et R, ainsi que la contribution du premier terme ($\lambda_1(R) \cos \theta$) au coefficient binaire de la bande induite centrale.

Il faut remarquer que ces deux contributions ne sont probablement pas purement additives. Nous ne pourrions donc pas évaluer quantitativement ce qu'aurait donné un calcul fait avec l'expression exacte de Vaniso (R, θ) comme terme de perturbation. Néanmoins, nous verrons, à la suite du calcul, qu'il sera tout de même possible de tirer quelques conclusions qualitatives.

1) Contribution du terme $\lambda_1(R) \cos \theta$

L'équation de SCHROEDINGER avec le terme de perturbation $\lambda_1(R) \cos \theta$ a été résolue par la méthode des grosses perturbations⁽⁵⁹⁾. Les fonctions propres ainsi déterminées ont été utilisées par ROBERT⁽¹⁹⁾ pour calculer les éléments de matrice des cosinus directeurs. Les calculs que nous présentons dans ce paragraphe ont été faits en collaboration avec L. GALATRY et D. ROBERT.⁽⁷⁶⁾

Nous donnons dans la figure 34 la variation, en fonction du paramètre de perturbation λ , du carré de l'élément de matrice de γ_z (courbe A) et celui de l'élément de matrice γ_x (courbe B) pour la transition $J = 0 \rightarrow J' = 1$ (résultats de ROBERT). On notera que les deux carrés diminuent en fonction de λ . La probabilité de transition (coefficient d'EINSTEIN) devient donc plus faible pour la molécule perturbée et, par conséquent, le coefficient binaire de la transition $0 \rightarrow 1$ (raies R (0) et P (1)) relatif

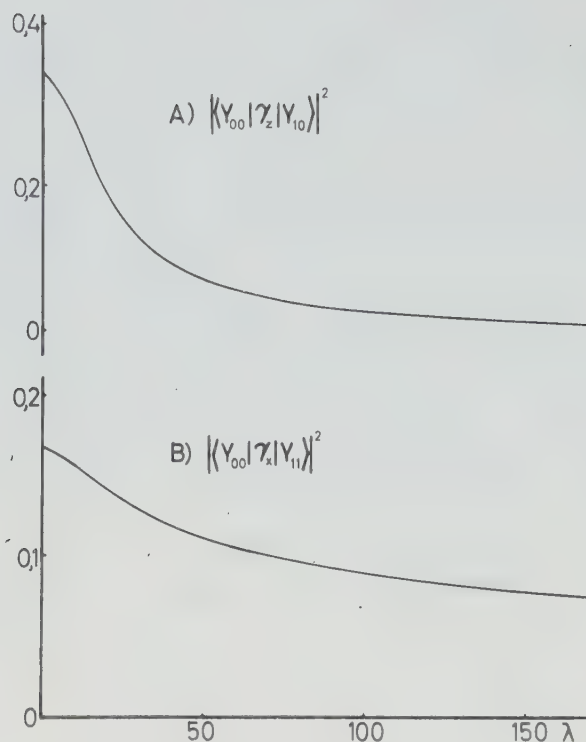


Figure 34 : Carrés des éléments de matrice des cosinus directeurs γ_z (courbe A) et γ_x (courbe B) calculés avec des fonctions propres données par l'équation de SCHROEDINGER avec un terme de perturbation $\lambda_1(R) \cos \theta$.

au terme de perturbation $\lambda_1(R) \cos \theta$ est négatif en accord avec nos résultats expérimentaux.

Dans l'expression (24) pour le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire du couple, nous ne connaissons pas les valeurs des éléments de matrice de la forme $\langle j M | \gamma_i \cos \theta | j' M' \rangle$ avec $i=x,y,z$. Nous nous limitons donc, dans l'évaluation de l'expression (24), aux termes provenant du champ dipolaire de la molécule active (termes en $\frac{4 \alpha_p}{R^3} \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_a \right)_{r_e}^2$ et en $\frac{2 \alpha_p^2}{R^6} \left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_a \right)_{r_e}^2$).

Compte tenu de cette approximation, l'expression pour le coefficient binaire réduit devient :

$$b^{v-v'}(m) = \frac{1}{|m|} \sum_{MM'} \left\{ 4\pi (2,69 \times 10^{19}) \times \int_0^\infty e^{-\beta V(R)} \left[\frac{P(j, |M|)}{P(J)} \left(E_1(\lambda) + \frac{4 \alpha_p}{R^3} E_2(\lambda) + \frac{2 \alpha_p^2}{R^6} E_3(\lambda) \right) - |m| \right] R^2 dR \right. \\ \left. + K(T) \left[\frac{p(j, |M|)}{P(J)} \left(E_1(\overline{\lambda}_{a-p}) + \frac{4 \alpha_p}{R_{a-p}^3} E_2(\overline{\lambda}_{a-p}) + \frac{2 \alpha_p^2}{R_{a-p}^6} E_3(\overline{\lambda}_{a-p}) \right) - |m| \right] \right\} \quad (29)$$

où $E_1(\lambda) = |\langle j M | \gamma_z | j' M \rangle|^2 + 2 |\langle j M | \gamma_x | j' M' \rangle|^2$,

$$E_2(\lambda) = |K_{jM} \gamma_z| j'M \rangle|^2 - |K_{jM} \gamma_x| j'M' \rangle|^2$$

et
$$E_3(\lambda) = 2|K_{jM} \gamma_z| j'M \rangle|^2 + |K_{jM} \gamma_x| j'M' \rangle|^2$$

Pour évaluer cette expression, nous faisons une transformation de variable de R en λ par la relation :

$$\lambda = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{R^7} = \frac{A}{R^7}.$$

L'intégrale sur R devient alors :

$$\begin{aligned} & \frac{(A)^{\frac{3}{7}}}{7} \int_0^\infty e^{-\beta V(\lambda)} \left(\frac{P(j, |M|)}{P(J)} E_1(\lambda) - |m| \right) \lambda^{-\frac{10}{7}} d\lambda \\ & + \frac{4\alpha_p}{7} \int_0^\infty e^{-\beta V(\lambda)} \left(\frac{P(j, |M|)}{P(J)} E_2(\lambda) \right) \frac{d\lambda}{\lambda} \\ & + \frac{2\alpha_p^2}{7} (A)^{-\frac{3}{4}} \int_0^\infty e^{-\beta V(\lambda)} \left(\frac{P(j, |M|)}{P(J)} E_3(\lambda) \right) \lambda^{-\frac{4}{7}} d\lambda \end{aligned}$$

où
$$V(\lambda) = 4 \epsilon \left[(A)^{\frac{12}{7}} \sigma^{12} \lambda^{-\frac{12}{7}} - (A)^{\frac{6}{7}} \sigma^6 \lambda^{-\frac{6}{7}} \right].$$

Ces intégrales ont été évaluées graphiquement. Comme exemple, nous portons sur la figure 35 l'intégrant de la première intégrale en fonction de λ pour la transition $J=0 \rightarrow J'=1$.

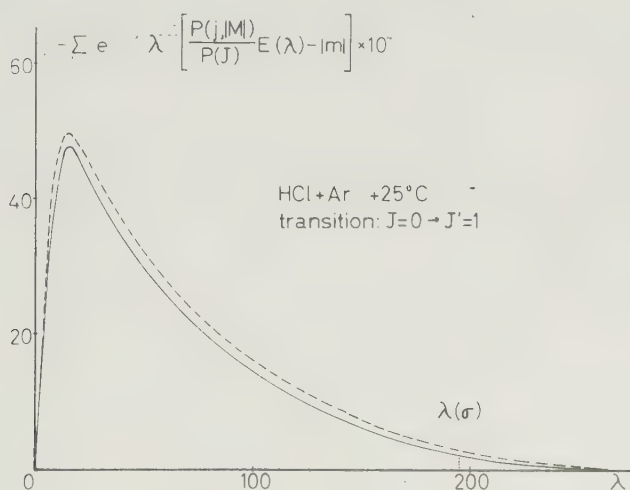


Figure 35 : Evaluation de l'intégrale $\sum_{MM'} \int_0^\infty e^{-\beta V(\lambda)} \left[\frac{P(j, |M|)}{P(J)} E_1(\lambda) - |m| \right] \lambda^{-\frac{10}{7}} d\lambda$ par méthode graphique, dans le cas où l'on suppose $P(j, |M|)/P(J) = 1$ (trait interrompu) et dans le cas des valeurs réelles de ce facteur (trait plein).

D'après les résultats de ROBERT (19), le rapport $\frac{P(j, |M|)}{P(J)}$ pour le niveau $J=0, M=0$ augmente presque linéairement en fonction de λ , allant de 1 pour $\lambda=0$ à 1,6 pour $\lambda=200$. Nous avons tracé l'intégrant pour deux cas : dans le premier (trait plein de la figure 35), nous avons tenu compte du facteur $\frac{P(j, |M|)}{P(J)}$ et, dans le deuxième (trait interrompu de la figure 35), nous avons supposé $\frac{P(j, |M|)}{P(J)} = 1$. La différence de la surface intégrée des deux courbes est de l'ordre de 10 %, la première étant plus petite puisque l'augmentation de la population du niveau de base de la transition compense partiellement la diminution des carrés des éléments de matrice de γ_x et de γ_z . On voit donc que l'erreur commise dans le calcul du coefficient binaire réduit et due à l'hypothèse $\frac{P(j, |M|)}{P(J)} = 1$ est nettement inférieure aux erreurs de mesure expérimentales. De plus, la valeur de $\lambda_1(R)$ à $R = \overline{Ra-p}$ est assez faible et le rapport $\frac{P(j, |M|)}{P(J)}$ est toujours égal à 1 (à 2 % près). Par ailleurs, le rapport $\frac{P(j, |M|)}{P(J)}$ pour les deux niveaux de base ($J=1, M=0$ et $J=1, |M|=1$) de la transition $J=1 \rightarrow J'=2$ varie peu (moins de 10 %) dans l'intervalle de $\lambda=0$ à $\lambda=200$. Dans les calculs numériques (tableaux 20, 21 et 22), nous avons toujours pris $P(j, |M|) = p(j, |M|) = P(J)$.

Notons, en plus, que l'intégrale sur λ s'étend de 0 à l'infini, ce qui revient à supposer que toute distance d'approche des deux molécules du couple est possible. Si, au contraire, nous avons utilisé un modèle de sphères rigides de rayon σ (rayon de LENNARD-JONES), l'intégrale sur λ se serait arrêtée à $\lambda(\sigma)$. La valeur de $\lambda(\sigma)$, est indiquée par un trait vertical en pointillé sur la figure 35. On voit que la contribution des couples de choc avec $\lambda(R) > \lambda(\sigma)$ est très faible (inférieure à 2 %).

L'expression (29) contient en tout six termes. Pour la transition $0 \rightarrow 1$ du fondamental de HCl perturbé par l'argon à la température ambiante ces six termes sont respectivement : $-6,70 \times 10^{-2}$, $-0,18 \times 10^{-2}$, $-0,01 \times 10^{-2}$, $-1,28 \times 10^{-2}$, $-0,035 \times 10^{-2}$ et $-0,0014 \times 10^{-2}$. On notera que le premier terme et le quatrième terme, qui sont dûs au moment dipolaire permanent de HCl, sont les plus importants. Les quatre termes dûs au moment dipolaire induit du

couple sont effectivement négligeables. Nous n'avons donc probablement pas introduit beaucoup d'erreur dans le calcul numérique en négligeant les autres termes dûs au moment dipolaire induit du couple (voir équation 24).

Les valeurs du coefficient binaire réduit calculées par l'expression (29) sont indiquées dans les tableaux 20 et 21. On notera dans le tableau 20 que le coefficient binaire réduit de la transition $J=1 \rightarrow J'=2$ (raies P(2) et R(1)) est encore négatif mais moins grand en valeur absolue que celui de la transition $J=0 \rightarrow J'=1$. A partir des résultats de ROBERT ⁽¹⁹⁾ sur les éléments de matrice des cosinus directeurs, on peut prédire que la contribution du terme de perturbation $\lambda_1(R) \cos \theta$ deviendra de moins en moins importante au fur et à mesure que J augmente, s'approchant rapidement d'un coefficient binaire réduit nul pour J élevé. Ceci est en accord avec la remarque générale ^(23,77) que la perturbation de la rotation par un terme en $\cos \theta$ n'est efficace que pour les niveaux de rotation de J faible.

2) Contribution du terme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$

La solution de l'équation de SCHROEDINGER avec un terme de perturbation de la forme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$ donne des fonctions sphéroïdales. Ces fonctions peuvent s'exprimer par une série de fonctions associées de Legendre :

$$S_{jM}(\lambda, \theta) = \sum_n' d_n(\lambda | j M) P_{n+M}^M(\cos \theta)$$

où la prime sur $\sum$ indique la somme sur les n pairs ou les n impairs seulement. Les fonctions sphéroïdales se composent alors de fonctions associées de Legendre qui sont, soit toutes symétriques, soit toutes antisymétriques, par rapport au plan $\theta = \pi/2$, autrement dit, la parité symétrie-antisymétrie des fonctions d'onde de rotation n'est pas altérée par une perturbation de la forme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$.

Les constantes $d_n(\lambda | j M)$ ont été calculées et tabulées par STRATTON et al. ⁽⁷⁸⁾. Il faut remarquer que ces auteurs ont utilisé une définition de normalisation peu habituelle. En effet,

Raie	Contribution du terme $\lambda_1(R) \cos \theta$			Contribution du terme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$			Valeur expérimentale
	Couples	Complexes	Somme	Couples	Complexes	Somme	
P(2)	$-2,5 \times 10^{-3}$	$-0,3 \times 10^{-3}$	$-2,8 \times 10^{-3}$	$+0,4 \times 10^{-3}$	0	$+0,4 \times 10^{-3}$	$+0,8 \times 10^{-3}$
P(1)	$-6,9 \times 10^{-3}$	$-1,3 \times 10^{-3}$	$-8,2 \times 10^{-3}$	$-0,02 \times 10^{-3}$	$-0,08 \times 10^{-3}$	$-0,1 \times 10^{-3}$	$-7,8 \times 10^{-3}$
R(0)	$-6,9 \times 10^{-3}$	$-1,3 \times 10^{-3}$	$-8,2 \times 10^{-3}$	$-0,02 \times 10^{-3}$	$-0,08 \times 10^{-3}$	$-0,1 \times 10^{-3}$	$-7,7 \times 10^{-3}$
R(1)	$-2,5 \times 10^{-3}$	$-0,3 \times 10^{-3}$	$-2,8 \times 10^{-3}$	$+0,4 \times 10^{-3}$	0	$+0,4 \times 10^{-3}$	$+0,9 \times 10^{-3}$

Tableau 20 : Contributions des termes $\lambda_1(R) \cos \theta$ et $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$

aux coefficients binaires réduits des quatre premières raies du fondamental (aussi valable pour les raies du premier harmonique) de HCl perturbé par l'argon à la température ambiante.

ϵ^{-1} (1) : transition $0 \rightarrow 1$ (raies R (0) et P(1))			
Mélange gazeux	temp. °C	Contribution du terme $\lambda_1(R) \cos \theta$	Valeur expérimentale
HCl + He	+25	$-0,4 \times 10^{-3}$	0
HCl + Ar	+100	$-6,5 \times 10^{-3}$	$-6,1 \times 10^{-3}$
HCl + Ar	+25	$-8,2 \times 10^{-3}$	$-7,8 \times 10^{-3}$
HCl + Ar	-78	$-9,8 \times 10^{-3}$	$-9,5 \times 10^{-3}$
HF + Ar	+25	$-10,0 \times 10^{-3}$	$-14,3 \times 10^{-3}$
HBr + Ar	+25	$-7,6 \times 10^{-3}$	$-13,0 \times 10^{-3}$
HCl + H ₂	+25	$-7,5 \times 10^{-3}$	$-6,5 \times 10^{-3}$

Tableau 21 : Coefficients binaires réduits des deux premières raies R (0) et P (1) pour les différents mélanges gazeux étudiés.

Transition	Coefficient binaire de la bande induite			
	couples	complexes	Somme	Valeur expérimentale
00 $\rightarrow$ 00	$0,8 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$
11 $\rightarrow$ 11	$0,5 \times 10^{-2}$	$0,1 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-2}$	

Tableau 22 : Contribution des transitions 00 $\rightarrow$ 00 et 11 $\rightarrow$ 11 au coefficient binaire de la bande induite dans le fondamental de HCl par l'argon à la température ambiante.

ils ont normalisé les fonctions sphéroïdales par la condition que $S_{jm}(\lambda, \theta) \rightarrow P_j^m(\cos \theta)$ lorsque $\cos \theta \rightarrow 1$. Pour pouvoir calculer les éléments de matrice des cosinus directeurs, il faut que les fonctions sphéroïdales obéissent à la définition usuelle de normalisation, soit : $\int [S_{jm}(\lambda, \theta)]^2 \sin \theta d\theta = 1$. Nous avons donc été obligé d'adapter les constantes $d_n(\lambda | j M)$ de STRATTON et al. par la relation suivante :

$$d'_n(\lambda | j M) = d_n(\lambda | j M) / \int [S_{jm}(\lambda, \theta)]^2 \sin \theta d\theta$$

où les $d_n(\lambda | j M)$ et les $S_{jm}(\lambda, \theta)$ sont celles de STRATTON et al.

Les nouvelles fonctions sphéroïdales $S'_{jm}(\lambda, \theta)$, qui satisfont la définition usuelle de normalisation, ont été ensuite utilisées pour déterminer les carrés des éléments de matrice des cosinus directeurs en fonction du paramètre de perturbation λ . Dans la figure 36 nous donnons la variation en fonction de λ du carré de l'élément de matrice de γ_z (courbe A) et du carré de l'élément de matrice de γ_x (courbe B) pour la transition $J=0 \rightarrow J'=1$. On notera que la première de ces courbes augmente, tandis que la deuxième diminue, en fonction de λ . Leurs contributions au coefficient binaire seront de signe opposé et auront tendance à s'annuler. Dans le tableau 20 on voit en effet que la contribution du terme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$ au coefficient binaire réduit de la transition $0 \rightarrow 1$ est très faible (de l'ordre de 400 plus faible que la valeur expérimentale).

Les calculs numériques ont été faits de la même façon que dans le paragraphe précédent. On peut montrer que l'hypothèse $P(j, |M|) = p(j, |M|) = P(J)$ est aussi justifiée dans le calcul de ce paragraphe-ci.

Puisque cette fois-ci nous avons des expressions analytiques pour les fonctions propres, nous avons pu tenir compte de tous les termes dans l'expression (24) pour le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire du couple. Signalons, toutefois, que la contribution du moment dipolaire induit est faible devant la contribution du moment dipolaire permanent de la molécule active, comme c'était le cas pour le calcul de la contribution du terme $\lambda_1(R) \cos \theta$ (paragraphe précédent).

Le coefficient binaire réduit de la transition $J=1 \rightarrow J'=2$ dû à la contribution du terme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$ est positif et égal à peu près à la moitié de la valeur expérimentale de ce coefficient (tableau 20).

A partir des données de STRATTON et al.⁽⁷⁸⁾, nous pouvons prédire que les coefficients binaires réduits, calculés avec des fonctions sphéroïdales resteront positifs pour $J > 2$, s'approchant pour J élevé de leur valeur asymptotique calculée dans le paragraphe II.2.a.

Enfin, nous voudrions insister sur le fait que les calculs que nous venons de faire ne sont que préliminaires. Il faut se rappeler, en particulier, que la contribution des deux termes de perturbation, $\lambda_1(R) \cos \theta$ et $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$, ne sont probablement pas purement additives. Il ne serait pas justifié alors de faire la somme de ces deux contributions pour déterminer le coefficient binaire d'une raie de vibration-rotation. Il faudrait, en toute rigueur, déterminer les fonctions propres de rotation de la molécule active en interaction avec une molécule perturbatrice,

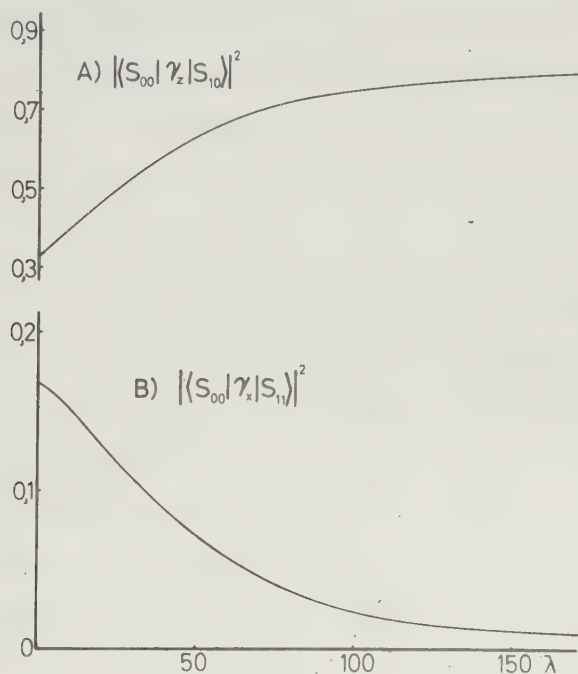


Figure 36 : Carrés des éléments de matrice des cosinus directeurs χ_z (courbe A) et χ_x (courbe B) calculés avec des fonctions propres données par l'équation de SCHROEDINGER avec un terme de perturbation $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$.

en utilisant un terme de perturbation donné par l'expression entière du potentiel anisotrope. Nous pouvons, néanmoins, à partir du calcul que nous venons de faire, conclure que notre interprétation théorique est capable de rendre compte des coefficients binaires des raies de vibration-rotation et de la dépendance en fonction de m de ces coefficients.

c) Calcul de la contribution de deux transitions ($00 \rightarrow 00$ et $11 \rightarrow 11$) au coefficient binaire de la bande induite centrale.

Dans ce paragraphe, nous donnons un calcul d'ordre de grandeur du coefficient binaire de la bande induite centrale. Nous supposons que cette bande est due aux transitions du type $v \text{ JM} \rightarrow v' \text{ JM}'$ avec $v = 0, v' = 1$ et $M' = M$ ou $M \pm 1$, c'est-à-dire des transitions de la branche Q. Ces transitions sont rendues permises par l'antisymétrie du terme de perturbation $\lambda_1(R) \cos \theta$ (Il faut remarquer qu'en toute rigueur, ces transitions sont aussi rendues permises avec le terme $\lambda_2(R) \cos^2 \theta$ par l'antisymétrie de certains termes du moment dipolaire induit du couple ; en effet, les éléments de matrice $\langle S_{jM} | \gamma_i \cos \theta | S_{jM'} \rangle$, $i = x, y, z$ (voir équation 24) sont non-nuls pour les transitions de la branche Q ; cependant, on peut montrer que leur contribution au coefficient binaire de la bande induite est très faible).

Signalons que, dans un travail non encore publié, HERMAN⁽⁷⁷⁾ a calculé l'intensité de la bande induite aux densités perturbatrices élevées (400 Amagats), en utilisant comme terme de perturbation celui dû à la non-coïncidence du centre de masse et du centre de charge de la molécule active qui est donc le même que nous utilisons ici. Pour déterminer les éléments de matrice du moment dipolaire de la molécule active, HERMAN s'est contenté des fonctions d'ondes de rotation déterminées par un calcul de perturbation du premier ordre. Notre calcul n'est donc pas le même que celui de HERMAN puisque nous utilisons les fonctions propres exactes.

D'après les résultats de ROBERT⁽¹⁹⁾, les transitions du type $jM \rightarrow jM$ sont nettement plus importantes que les transitions $jM \rightarrow jM \pm 1$. En outre, de toutes les transitions $jM \rightarrow jM$, les deux

premières ($00 \rightarrow 00$ et $11 \rightarrow 11$) sont de loin les plus importantes. Nous allons donc calculer les contributions de ces deux transitions au coefficient binaire de la bande induite centrale.

Il faut remarquer que notre modèle n'est pas suffisamment élaboré pour pouvoir déterminer les fréquences des transitions de la branche Q. En particulier, nous n'avons pas tenu compte, dans ce modèle, de l'effet de la perturbation sur les niveaux de vibration de la molécule active, ni de l'effet de l'interaction de vibration-rotation. Ces effets seront de toute première importance pour déterminer les fréquences des transitions de la branche Q. Nous ne pouvons donc pas démontrer que les transitions $00 \rightarrow 00$ et $11 \rightarrow 11$ se trouvent dans la région de fréquence où nous avons observé la bande induite. Il nous semble pourtant raisonnable de supposer que ces deux transitions se trouveraient près du centre de la bande ν_0 , étant donné, d'une part, que l'interaction de vibration-rotation est nulle ou faible pour ces deux transitions et, d'autre part, que la perturbation des niveaux de vibration de la molécule active serait probablement assez faible pour les interactions moléculaires que nous considérons ici (molécules perturbatrices sphériques).

Le coefficient binaire de la bande induite est donné par l'équation (25) en supprimant le terme $\left(\frac{d^n}{dr^n} \mu_a\right)_{r_a}^2 / m$ et en mettant $j' = j$. Dans cette expression, nous avons pris $\nu^{v-v'}(m) = \nu_0$. Les carrés des éléments de matrice de γ_z (les seuls qui contribuent aux transitions du type $jM \rightarrow jM$) varient en fonction de λ de façon semblable à la courbe A de la figure 36, sauf que les courbes de ces éléments de matrice commencent évidemment à l'origine puisque les transitions sont interdites pour la molécule active non-perturbée ($\lambda = 0$).

Les contributions des deux transitions au coefficient binaire de la bande induite dans le fondamental de HCl perturbé par l'argon à la température ambiante sont données dans le tableau 22. On remarquera que la somme des deux contributions est de l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale du coefficient binaire de la bande induite. Nous pouvons donc conclure que notre modèle

est capable de rendre compte au moins de l'intensité de la bande induite. Pour qu'il puisse rendre compte aussi des structures fines de cette bande, il faudrait tenir compte, dans ce modèle, de l'effet de perturbation sur les fréquences des transitions $v_{jM} \rightarrow v'_{jM'}$.

CONCLUSION

Nous nous sommes proposés dans ce mémoire d'apporter quelques éclaircissements au problème très complexe de la variation de l'intensité des spectres de vibration-rotation sous l'action d'un gaz étranger comprimé.

Nous avons d'abord fait une étude expérimentale qui nous a permis de mettre en évidence certains phénomènes de première importance pour la compréhension de ce problème. Les observations principales de cette étude sont les suivantes :

a) L'intensité varie toujours linéairement en fonction de la densité du gaz perturbateur.

b) La variation d'intensité dépend de la nature des deux gaz en interaction et, pour un mélange gazeux donné, elle est d'autant plus grande que la température est plus basse.

c) La variation d'intensité des raies de vibration-rotation dépend du nombre quantique de rotation. La forme même de cette dépendance varie avec la nature du gaz perturbateur. Toutefois; les coefficients binaires de ces raies sont toujours symétriques par rapport à la valeur absolue de m .

d) Aux densités perturbatrices peu élevées, la bande induite comporte des structures fines. Ces structures sont plutôt caractéristiques du mélange gazeux que de la molécule active seule. L'intensité de la bande induite est fortement dépendante de la température.

e) Le coefficient binaire de la bande totale est toujours nul ou positif pour le fondamental et nul ou négatif pour les harmoniques. Cette différence de signe entre les bandes fondamentale et harmoniques peut paraître surprenant a priori, mais l'allure très semblable de la variation d'intensité des raies de vibration-rotation du fondamental et du premier harmonique (voir figures 9 à 16) montre que le phénomène serait plutôt analogue dans les deux bandes. Avec les gaz perturbateurs sphériques ou légers (He, Ar et H_2), la variation d'intensité de la bande totale est, dans le fondamental comme dans les harmoniques, la balance entre une diminution d'intensité affectant les raies de faible valeur de J et une augmentation d'intensité provenant,

d'une part, de la variation positive (fondamental) ou nulle (premier harmonique) de l'intensité des raies de grande valeur de J et, d'autre part, de l'apparition d'une bande induite de faible intensité. Avec les gaz perturbateurs non-sphériques (N_2 et CO), la variation d'intensité de la bande totale est la balance entre la diminution d'intensité de la bande permise (branches P et R) et l'augmentation d'intensité de la bande induite centrale.

Nous avons ensuite essayé d'interpréter nos résultats expérimentaux dans le cadre d'une théorie statistique. Malgré le stade préliminaire de cette interprétation théorique, nous avons montré qu'elle est capable d'expliquer certains de ces résultats expérimentaux obtenus dans le domaine des densités peu élevées du gaz perturbateur. Cet essai théorique met en valeur, d'une part, l'importance des termes antisymétriques (termes en $\cos \theta$ et en $\cos^3 \theta$) de la partie anisotrope du potentiel d'interaction (explication de la dépendance en fonction de J des coefficients binaires des raies de vibration-rotation et explication de l'origine de la bande induite) et, d'autre part, l'importance des complexes moléculaires (calcul quantitatif de ces mêmes coefficients binaires).

Nous nous appliquons à approfondir cette interprétation théorique sur deux points.

D'une part, d'après la similarité des modifications d'intensité du fondamental et du premier harmonique (point e ci-dessus), il suffirait probablement de tenir compte de l'interaction de vibration-rotation pour que cet essai théorique soit directement applicable à la variation d'intensité des bandes harmoniques. Comme nous l'avons déjà signalé, ceci nous permettra, de plus, de calculer les fréquences des structures fines de la bande induite centrale.

D'autre part, nous voudrions étendre cet essai théorique aux densités plus élevées du gaz perturbateur. Puisque l'intensité varie toujours linéairement en fonction de la densité perturbatrice (point a ci-dessus) on en conclut que le coefficient ternaire d'absorption intégrée reste négligeable, même aux densités

perturbatrices voisines de celle du gaz liquéfié. Nous pouvons donc toujours considérer l'interaction moléculaire comme étant de type binaire (en accord avec l'étude théorique de ROBERT). Il suffirait alors de faire intervenir les autres molécules perturbatrices comme une perturbation secondaire (environnement), cet environnement devenant de plus en plus ordonné (approchant un modèle de cage) au fur et à mesure que la densité du gaz perturbateur augmente.

Par ailleurs, il serait également intéressant de compléter les résultats expérimentaux. En particulier, des résultats sur la variation d'intensité des raies de rotation pure seraient très utiles. (Cette étude est en cours ^(79,80) et les résultats préliminaires semblent être en accord avec notre interprétation théorique).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van NOSTRAND Co., Inc., 1950
- 2) B. VODAR, Spectroch. Acta, 1959, 14, 213 ; Proc. Conf. Molec. Spectrosc., Pergamon Press, 1958 ; Proc. Roy. Soc., 1960 255 A, 44 ; Physics of High Pressures and the Condensed Phase (Editeur, A. Van Itterbeek), Chapitre 11, North Holland Publishing Co., 1965
- 3) B. OKSENGORN, Spectroch. Acta, 1963, 19, 541
- 4) S. KIMEL, M.A. HIRSHFELD et J.H. JAFFE, J. Chem. Phys., 1959, 31, 81 et J. Chem. Phys., 1960, 32, 297 ; J.H. JAFFE, A. ROSENBERG, M.A. HIRSHFELD et N.M. GAILAR, J. Chem. Phys., 1965, 43, 1525
- 5) D.H. RANK, W.B. BIRTLEY, D.P. EASTMAN et T.A. WIGGINS, J. Chem. Phys., 1960, 32, 296 et 298 et J. Chem. Phys., 1960, 33, 323 et 327 ; D.H. RANK, D.P. EASTMAN, B.S. RAO et T.A. WIGGINS, J. Molec. Spectrosc., 1963, 10, 34.
- 6) M.R. ATWOOD et H. VU, C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 4969
- 7) D.H. RANK, B.S. RAO et T.A. WIGGINS, J. Chem. Phys., 1962, 37, 2511 ; D.H. RANK, P. SITARAM, W.A. GLICKMAN et T.A. WIGGINS, J. Chem. Phys. 1963, 39, 2673
- 8) R. COULON, J. Recherches C.N.R.S., 1958, 9, 305
- 9) H. VU, J. Recherches C.N.R.S., 1960, 11, 313
- 10) F. SCHULLER et B. OKSENGORN, Mol. Phys., 1962, 5, 573
- 11) A. BEN-REUVEN, H. FRIEDMAN et J.H. JAFFE, J. Chem. Phys., 1963, 38, 3021 ; A. BEN-REUVEN, J. Chem. Phys., 1965, 42, 2037
- 12) R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 1966, 44, 3083
- 13) R.M. HERMAN, Phys. Rev., 1963, 132, 262
- 14) A.D. BUCKINGHAM, Trans. Faraday Soc., 1962, 58, 449 ; N.J. BRIDGE et A.D. BUCKINGHAM, Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 1497

- 15) H. MARGENAU et H.C. JACOBSON, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1963, 3, 35
- 16) L. GALATRY et B. VODAR, C.R. Acad. Sci., 1955, 240, 1072 et C.R. Acad. Sci., 1956, 242, 1871 ; L. GALATRY, Thèse D.E.S., Paris 1955
- 17) L. GALATRY, J. Recherches C.N.R.S., 1959, 10, 43
- 18) J. FAHRENFORT, Thèse, Amsterdam, 1955
- 19) D. ROBERT, Thèse, Besançon, 1967
- 20) G.C. TURRELL, J. Recherches C.N.R.S., 1960, 11, 123
- 21) R.D. SHARMA et G.C. TURRELL, J. Chem. Phys., 1963, 39, 2638
- 22) H. VU et B. VODAR, Zeit. Für Elektrochemie, 1960, 64, 756
- 23) S. BRATOZ, Cahier de Physique, 1965, N° 175, 105
- 24) J.F. LE MEN, Thèse D.E.S., Rennes, 1963
- 25) H.G. JERRARD et D.B. Mc NEILL, A Dictionary of Scientific Units, Chapman and Hall, 1964
- 26) K.S. SESHADRI et R.N. JONES, Spectroch. Acta, 1963, 19, 1013
- 27) E.B. WILSON Jr. et A.J. WELLS, J. Chem. Phys., 1946, 14, 578
- 28) M.R. ATWOOD et H. VU, C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 3816
- 29) G.A. KUIPERS, The Spectrum of Monomeric Hydrogen Fluoride, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Oak Ridge, Tenn., U.S.A., Rapport K-1290
- 30) S.S. PENNER et D. WEBER, J. Chem. Phys., 1953, 21, 649
- 31) F. LEGAY, Thèse, Paris, 1957
- 32) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN, J. Chem. Phys., 1957, 26, 1671
- 33) J.H. JAFFE, S. KIMEL et M.A. HIRSHFELD, Canad. J. Phys. 1962, 40, 113
- 34) H. BABROV, J. Chem. Phys., 1964, 40, 831
- 35) H. BABROV, J. Chem. Phys., 1965, 42, 4124
- 36) S.S. PENNER et D. WEBER, J. Chem. Phys., 1951, 19, 807

- 37) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN,
Canad. J. Phys., 1956, 34, 850
- 38) M.R. ATWOOD et H. VU, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 3261
- 39) B. OKSENGORN, Communication privée
- 40) L. GALATRY, Spectroch. Acta, 1959, 15, 849
- 41) A.D. BUCKINGHAM, Disc. Faraday Soc., 1965, N° 40, 232
- 42) R.M. HERMAN, J. Chem. Phys., 1966, 44, 1346
- 43) J.E. MAYER et M.G. MAYER, Statistical Mechanics, John Wiley
and Sons, Inc., 1940
- 44) T.L. HILL, Statistical Mechanics, Mc GRAW-HILL Book Co.,
Inc., 1956; J. Chem. Phys. 1955, 23, 617
- 45) J.O. HIRSCHFELDER, Propriétés optiques et acoustiques des
fluides comprimés et actions intermoléculaires, Paris,
1959, C.N.R.S. éd., p. 557
- 46) N. BERNADES et H. PRIMAKOFF, J. Chem. Phys., 1959, 30, 691
- 47) D.E. STOGRYN et J.O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys.,
1959, 31, 1531
- 48) D.F. SMITH, J. Mol. Spectrosc., 1959, 3, 473
- 49) W.F. HERGET, N.M. GAILAR, R.J. LOVELL et A.H. NIELSEN,
J. Opt. Soc. Am., 1960, 50, 1264
- 50) D.H. RANK, W.A. GLICKMAN et T.A. WIGGINS, J. Chem. Phys.
1965, 43, 1304
- 51) SHARDANAND, Phys. Rev., 1967, 160, 67
- 52) R.P. BLICKENSDECKER et G.E. EWING, J. Chem. Phys.,
1967, 47, 331
- 53) A. WATANABE et H.L. WELSH, Phys. Rev. Letters, 1964, 13, 810
- 54) A. KUDIAN, H.L. WELSH et A. WATANABE, J. Chem. Phys.,
1965, 43, 3397 et J. Chem. Phys., 1967, 47, 1553
- 55) R.G. GORDON et J.K. CASHION, J. Chem. Phys., 1966, 44, 1190
- 56) J.K. CASHION, J. Chem. Phys., 1966, 45, 1656
- 57) R.E. LECKENBY et E.J. ROBBINS, Proc. Roy. Soc., 1966, 291 A, 389
- 58) T.A. MILNE et F.T. GREENE, J. Chem. Phys., 1967, 47, 3668

- 59) S. ROLLAND, J.F. LE MEN et L. GALATRY, J. de Physique
1965, 27, 297
- 60) J. Van KRANENDONK, Thèse, Amsterdam, 1952; Physica,
1957, 23, 825 ; Physica, 1958, 24, 347 et Physica, 1959
25, 337
- 61) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, Molecular
Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc. 1954
- 62) R.K. NESBET, J. Chem. Phys., 1962, 36, 1518
- 63) T.H. SPURLING et E.A. MASON, J. Chem. Phys., 1967, 46, 322
- 64) A. DALGARNO, Advances in Physics, 1962, 11, 281
- 65) S. WEISS et R.H. COLE, J. Chem. Phys., 1967, 46, 644
- 66) Moyenne de deux valeurs calculées théoriquement : d'une part,
par R.K. NESBET, J. Chem. Phys., 1964, 41, 100 et, d'autre
part, par F. SCHULLER, J. Recherches C.N.R.S., 1962, 13, 61
- 67) Valeur prise égale à celle pour la molécule HCl.
- 68) KRISHNAJI, J. Chem. Phys., 1965, 43, 1345
- 69) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Vol. 1,
Part 3, Springer-Verlag, 1951
- 70) P.M. MORSE, Phys. Rev., 1929, 34, 57
- 71) K. SCHOLZ, Zeit. Für Physik, 1932, 78, 751. La solution de
SCHOLZ comporte une erreur qui a été signalée et corrigée
par P.F. ENDRES et D.J. WILSON, J. Chem. Phys. 1967, 46, 425.
L'expression que nous utilisons ici est celle d'ENDRES
et WILSON.
- 72) L. SPITZER Jr., Phys. Rev., 1940, 58, 348
- 73) R.C. HERMAN et K.E. SHULER, J. Chem. Phys., 1954, 22, 481
- 74) H. RADEMACKER et F. REICHE, Zeit. Für Physik, 1927, 41, 455
- 75) A.D. BUCKINGHAM et J.A. POPLE, Trans. Faraday Soc.
1955, 51, 1173

- 76) D. ROBERT, M. ATWOOD et L. GALATRY, C.R. Acad. Sci.,
1968, 266, 182
- 77) R.M. HERMAN, Communication privée
- 78) J.A. STRATTON, P.M. MORSE, L.J. CHU, J.D.C. LITTLE et
F.J. CORBATO, Spheroidal Wave Functions, The Technology
Press of M.I.T. et John Wiley and Sons, Inc. 1956
- 79) J. POURCIN, G. BACHET et R. COULON, C.R. Acad. Sci.,
1967, 264, 975
- 80) Ph. MARTEAU, Communication privée

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

Sur QUELQUES ASPECTS du TRANSFERT d'ENERGIE
dans les COLLISIONS MOLECULAIRES en PHASE GAZEUSE

Vu et approuvé

Paris, le 24 Janvier 1969

Vu
et permis d'imprimer

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

